TOME 15. N° 10. OCTOBRE 1954.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

THÉORIE DE LA DIFFUSION DES RAYONS X PAR LES CRISTAUX (DEUXIÈME PARTIE)

par J. LAVAL

Collège de France, Paris.

IX. — Le pouvoir diffusant d'un cristal (convergence de la série qui l'exprime).

Le pouvoir diffusant par électron du cristal (1) ne varie pas sensiblement avec le volume ni avec la forme du cristal, tout au moins si l'on écarte les formes singulières : lames infiniment minces, aiguille infiniment fine. Pour l'évaluer commodément, nous supposerons le cristal en forme de parallélépipède, les arêtes dirigées suivant les périodes $\mathbf{l}_1$, $\mathbf{l}_2$, $\mathbf{l}_3$, portant respectivement N_1, N_2, N_3 nœuds, de sorte que

$$N = N_1 N_2 N_3.$$

Les conditions cycliques de Max Born admises, les vecteurs d'ondes des oscillations harmoniques faites par les atomes, et ceux des ondes électroniques immobiles (60) ou progressives (59), sont égaux aux translations **G** du réseau de Gibbs.

C'est un réseau de périodes

$$\frac{\mathbf{L}_\alpha}{N_\alpha} \qquad (\alpha = 1, 2, 3) \tag{62}$$

qui a la même origine que le réseau polaire :

$$\mathbf{G} = \sum_\alpha G_\alpha \frac{\mathbf{L}_\alpha}{N_\alpha},$$

$$G_\alpha = \ldots, \quad -2, \quad -1, \quad 0, \quad 1, \quad 2, \quad 3, \quad \ldots.$$

Menons le vecteur de diffusion **X**, depuis l'origine du réseau polaire. Si son extrémité, appelée *pôle de diffusion*, tombe sur un nœud G de réseau de Gibbs, c'est-à-dire si

$$\mathbf{X} = \mathbf{G},$$

toutes les radiations rejetées par les ondes électroniques, pilotées par le vecteur d'onde **G**, sont sélectivement réfléchies. Toute autre radiation diffusée par le cristal est éteinte suivant la direction $\mathbf{u}'$ qui se rapporte au même vecteur de diffusion **X**, égal à la translation **G**. Car cette radiation est rejetée par des ondes électroniques qui sont pilotées par un vecteur d'onde

$$\mathbf{G}' = \mathbf{M} \pm \mathbf{S} \pm \mathbf{T} \pm \ldots$$

différant de **G**. En conséquence, son élongation suivant la direction $\mathbf{u}'$, s'exprime, compte tenu de (56)

$$i^n \mathcal{A}\left[\exp i 2\pi\left(\nu \pm \nu_{S_\gamma} \pm \nu_{T_\delta} \pm \ldots\right) t\right] \times \sum_m \left(\exp i 2\pi(\mathbf{G} - \mathbf{G}')\,\mathbf{m}\right),$$

où

$$\mathcal{A} = F_n(M \pm S_\gamma \pm T_\delta \pm \ldots) \int_v \exp i 2\pi(\mathbf{G} - \mathbf{G}')\,\mathbf{x}\, \mathrm{d}\tau,$$

l'intégrale s'étendant au volume, v, de la maille cristalline. Posons :

$$\mathbf{G} = \sum_\alpha g_\alpha \mathbf{L}_\alpha, \qquad \mathbf{G}' = \sum_\alpha g'_\alpha \mathbf{L}_\alpha.$$

Il vient :

$$\mathcal{A} = F_n(M \pm S_\gamma \pm T_\delta \pm \ldots) \prod_\alpha \frac{\sin \pi (g_\alpha - g'_\alpha)}{\pi (g_\alpha - g'_\alpha)}.$$

Deux cas se présentent : 1° $\mathbf{G} - \mathbf{G}' = \mathbf{M}$, c'est-à-dire

$$g_\alpha - g'_\alpha = \ldots, \quad -2, \quad -1, \quad 1, \quad 2, \quad \ldots,$$

donc

$$\mathcal{A} = 0;$$

2° En général, la différence vectorielle $\mathbf{G} - \mathbf{G}'$ n'est pas égale à une translation du réseau polaire.

Mais il existe une translation **M** de ce réseau qui, retranchée de $\mathbf{G} - \mathbf{G}'$, donne une différence

$$\mathbf{H} = (\mathbf{G} - \mathbf{G}') - \mathbf{M} = \sum_\alpha H_\alpha \frac{\mathbf{L}_\alpha}{N_\alpha}$$

telle que

$$0 < \frac{H_\alpha}{N_\alpha} < 1.$$

Comme **H** est une translation du réseau de Gibbs,

$$H_\alpha = 1, \quad 2, \quad 3, \quad \ldots, \quad N_\alpha - 1,$$

de sorte que le facteur d'interférence est nul :

$$\sum_m \exp i 2\pi (\mathbf{G} - \mathbf{G}')\mathbf{m} = \prod_\alpha \frac{\sin \pi H_\alpha}{\sin \pi \dfrac{H_\alpha}{N_\alpha}} = 0.$$

La maille du réseau de Gibbs (62) reste toujours extrêmement petite par rapport à la maille du réseau polaire. Si le vecteur **X** n'est plus exactement égal à une translation du réseau de Gibbs, il s'écarte à peine d'une translation $\mathbf{G}'$ de ce réseau

$$\mathbf{X} = \mathbf{G}' + \boldsymbol{\varepsilon}.$$

Entre toutes les différences vectorielles $\mathbf{X} - \mathbf{G}$, $\boldsymbol{\varepsilon}$ est la plus petite. On trouve dans ce cas [11] que l'intensité du rayonnement diffusé prend une intensité i' sensiblement égale à l'intensité i qu'il aurait pour **X** égal à **G**. Quand les nombres N_1, N_2, N_3 deviennent tous trois infiniment grands, les vecteurs $\boldsymbol{\varepsilon}$ s'amenuisent, et les différences relatives $\frac{i - i'}{i}$ deviennent de plus en plus minimes. Comme le pouvoir diffusant ne varie pas sensiblement avec le volume du cristal, il est loisible, pour l'évaluer, de supposer le cristal très grand; de la sorte toute différence relative $\frac{i - i'}{i}$ est absolument infime. Nous prendrons donc toujours le vecteur de diffusion **X** égal à une translation **G** du réseau de Gibbs. Évaluer le pouvoir diffusant, dans ces conditions, revient à calculer les intensités des radiations sélectivement réfléchies. Nous rapporterons ces intensités à celle de la radiation qui serait diffusée par un électron libre (61), mais en fin de calcul, nous négligerons le facteur $\left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^3$ puisqu'il reste sensiblement égal à l'unité pour toute radiation sélectivement réfléchie d'intensité sensible.

Pouvoir diffusant d'ordre 1. — Les radiations d'ordre 1 (33)-(36) sont rejetées par les ondes électroniques

$$i F_1(M \pm S_\gamma) \exp i 2\pi [\pm \nu_{S_\gamma} t - (\mathbf{M} \pm \mathbf{S})\mathbf{x}]$$

produites par une seule oscillation harmonique des atomes. Elles sont sélectivement réfléchies lorsque

$$\mathbf{X} = \mathbf{M} \pm \mathbf{S}.$$

L'espace réciproque est divisible en premières zones de L. Brillouin ne laissant aucun vide entre elles. Le nœud G se trouve donc dans l'une d'elles, M, (centrée sur le nœud M du réseau polaire). Un seul vecteur d'onde fondamental **S** satisfait à l'égalité

$$\mathbf{X} = \mathbf{M} + \mathbf{S},$$

un seul autre $\mathbf{S}'$ à l'égalité

$$\mathbf{X} = \mathbf{M} - \mathbf{S}',$$

de sorte que

$$\mathbf{S}' = -\mathbf{S}. \tag{63}$$

Les deux vecteurs d'onde fondamentaux **S** et $\mathbf{S}'$ pilotent chacun $3g$ oscillations harmoniques des atomes.

Les $3g$ oscillations, pilotées par le premier, forment $3g$ trains d'ondes électroniques

$$\left. \begin{array}{c} i F_1(M + S) \exp i 2\pi [\nu_{S_\gamma} t - (\mathbf{M} + \mathbf{S})\mathbf{x}] \\ (\gamma = 1, 2, \ldots, 3g) \end{array} \right\} \tag{64}$$

qui sont dirigées par le vecteur d'onde :

$$\mathbf{M} + \mathbf{S} = \mathbf{X} \quad (\textit{fig. } 2).$$

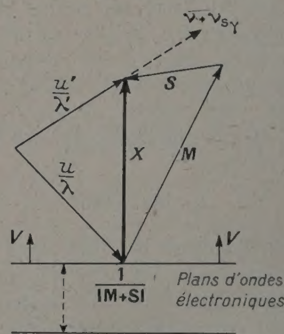


Fig. 2.

Les $3g$ oscillations, pilotées par le second, forment également $3g$ trains électroniques

$$i F_1(M - S') \exp - i 2\pi [\nu_{S_\gamma} t + (\mathbf{M} - \mathbf{S}')\mathbf{x}] \tag{65}$$

qui sont dirigées par le vecteur d'onde :

$$-(\mathbf{M} - \mathbf{S}') = -(\mathbf{M} + \mathbf{S}) = -\mathbf{X} \quad (\textit{fig. } 3).$$

En conséquence, les radiations d'ordre 1, sélectivement réfléchies sont au nombre de $6g$: $3g$, rejetées par les ondes électroniques (64) sont de fréquence accrue $\nu + \nu_{S_\gamma}$. Leur intensité totale s'exprime compte tenu de (57), (58), (50) et (52) :

$$\frac{N |\mathbf{X}|^2}{2\mu} \sum_{\gamma=1}^{3g} \left(\frac{W}{\nu^2}\right)_{S_\gamma} |\Phi_{S_\gamma}|^2$$

[11] D. C., p. 55 à 67.

$\left[\text{où nous écrivons } \left(\frac{W}{\nu_2}\right)_{S_\gamma} \text{ pour } \frac{W_{S_\gamma}}{\nu^2_{S_\gamma}}\right]$ et

$$\Phi_{S_\gamma} = \sum_j f'_j \varkappa^j_{S_\gamma} \exp i 2\pi \left(\mathbf{Mj} + \varphi^j_{S_\gamma}\right). \tag{66}$$

Les $3g$ radiations restantes, rejetées par les ondes électroniques (65), sont de fréquence diminuée $\nu - \nu_{S_\gamma}$. Leur intensité totale s'élève à

$$\frac{N|\mathbf{X}|^2}{2\mu} \sum_{\gamma=1}^{3g} \left(\frac{W}{\nu^2}\right)_{S'_\gamma} |\Phi_{S'_\gamma}|^2,$$

où

$$\Phi_{S'_\gamma} = \sum_j f'_j \varkappa^j_{S'_\gamma} \exp i 2\pi \left(\mathbf{Mj} - \varphi^j_{S'_\gamma}\right).$$

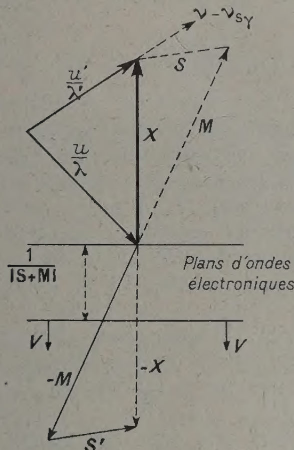


Fig. 3.

Mais, pilotées par des vecteurs d'onde égaux et opposés (63), les oscillations atomiques S_γ et S'_γ, sont deux à deux conjuguées, de fréquences égales. Si

$$\nu_{S'_\gamma} = \nu_{S_\gamma},$$

Nous avons, d'après (17) et (18),

$$\varkappa^j_{S'_\gamma} = \varkappa^j_{S_\gamma} \quad \text{et} \quad \varphi^j_{S'_\gamma} = -\varphi^j_{S_\gamma},$$

donc

$$\Phi_{S'_\gamma} = \Phi_{S_\gamma}.$$

Ainsi, les facteurs de structure cristalline $\Phi_{S'_\gamma}$ et Φ_{S_γ} sont égaux deux à deux.

L'intensité totale des $6g$ radiations d'ordre 1, sélectivement réfléchies s'exprime, compte tenu de (51),

$$\frac{N|\mathbf{X}|^2}{\mu} \sum_{\gamma=1}^{3g} \left(\frac{W}{\nu^2}\right)_{S_\gamma} |\Phi_{S_\gamma}|^2.$$

Cette intensité est rapportée à celle de la radiation qui serait diffusée par un électron libre. Pour obtenir le pouvoir diffusant d'ordre 1, ϖ_1, par électron du cristal, rapporté également au pouvoir diffusant d'un électron libre $(r_0\chi)^2$, il suffit de diviser l'expression précédente par le nombre des électrons qui prennent part à la diffusion. Si chaque motif cristallin porte $\mathcal{E}$ électrons, ce nombre s'élève à $N\mathcal{E}$, d'où

$$\varpi_1 = \frac{|\mathbf{X}|^2}{\mathcal{E}\mu} \sum_{\gamma=1}^{3g} \left(\frac{W}{\nu^2}\right)_{S_\gamma} |\Phi_{S_\gamma}|^2, \tag{67}$$

$$\left(\frac{W}{\nu^2}\right)_{S_\gamma} = \frac{h}{\nu_{S_\gamma}} \left[\frac{1}{\left(\exp \frac{h\nu_{S_\gamma}}{kT}\right) - 1} + \frac{1}{2}\right].$$

Pouvoir diffusant d'ordre 2. — Les radiations d'ordre 2 (38) sont rejetées par les ondes électroniques

$$i^2 F_2(M \pm S_\gamma \pm T_\delta) \times \exp i 2\pi \left[\left(\pm \nu_{S_\gamma} \pm \nu_{T_\delta}\right) t - (\mathbf{M} \pm \mathbf{S} \pm \mathbf{T})\,\mathbf{x}\right],$$

donc sélectivement réfléchies lorsque

$$\mathbf{X} = \mathbf{M} \pm \mathbf{S} \pm \mathbf{T}. \tag{68}$$

Menons, depuis le nœud G du réseau de Gibbs sur lequel tombe le pôle de diffusion, tous les vecteurs $-\mathbf{S}$ et $\mathbf{S}$ (deux à deux confondus) et tous les vecteurs $\mathbf{R}_2$ tels que

$$\mathbf{R}_2 = \mp \mathbf{S} \mp \mathbf{T},$$

S et **T** prenant tous les déterminations des vecteurs d'onde fondamentaux. Les extrémités des vecteurs $-\mathbf{S}$ et $\mathbf{S}$ atteignent les nœuds du réseau de Gibbs qui sont contenus dans un polyèdre $\mathcal{G}_1$ égal à une première zone, orienté de même, mais le centre sur le nœud G. Les extrémités des vecteurs $\mathbf{R}_2$ atteignent les nœuds du même réseau qui se trouvent dans un polyèdre $\mathcal{G}_2$, homothétique du polyèdre $\mathcal{G}_1$ par rapport au nœud G, mais huit fois plus volumineux, renfermant donc huit nœuds, M_α, du réseau polaire

$$\alpha = 1, \quad 2, \quad \ldots, \quad 8.$$

Les surfaces de huit premières zones M_α (centrées sur les huit nœuds M_α) divisent le polyèdre $\mathcal{G}_1$ en huit parties $\mathcal{C}_\alpha$. Tout nœud P du réseau de Gibbs, contenu dans le polyèdre $\mathcal{G}_1$, se trouve dans l'une de ces huit parties; et un seul vecteur d'onde fondamental, $-\mathbf{T}$ ou $\mathbf{T}$, mené depuis le nœud P contenu dans le volume $\mathcal{C}_\alpha$, atteint le nœud M_α du réseau polaire. Pour chaque nœud P, il existe donc seulement quatre vecteurs d'onde fondamentaux **S** et **S**′, **T** et **T**′, tels que

$$\mathbf{S} = -\mathbf{S}' = \overrightarrow{PG},$$

$$\mathbf{T} = -\mathbf{T}' = \overrightarrow{M_\alpha P}.$$

Les oscillations atomiques S_γ et T_δ, pilotées par

les vecteurs d'onde **S** et **T**, les uns et les autres au nombre de $3g$, forment $(3g)^2$ trains d'ondes électroniques

$$i^2 F_2(M_\alpha + S_\gamma + T_\delta) \times \exp i 2\pi \left[\left(\nu_{S_\gamma} + \nu_{T_\delta}\right) t - (\mathbf{M}_\alpha + \mathbf{S} + \mathbf{T})\mathbf{x} \right]$$
$$(\gamma, \delta = 1, 2, \ldots, 3g).$$

Sont en même nombre, les trains d'ondes électroniques

$$i^2 F_2(M_\alpha - S'_\gamma + T_\delta) \times \exp\left[\left(-\nu_{S'_\gamma} + \nu_{T_\delta}\right) t - (\mathbf{M}_\alpha - \mathbf{S}' + \mathbf{T})\mathbf{x} \right],$$
$$i^2 F_2(M_\alpha + S_\gamma - T'_\delta) \times \exp\left[\left(\nu_{S_\gamma} - \nu_{T'_\delta}\right) t - (\mathbf{M}_\alpha + \mathbf{S} - \mathbf{T}')\mathbf{x} \right],$$
$$i^2 F_2(M_\alpha - S'_\gamma - T'_\delta) \times \exp\left[\left(-\nu_{S'_\gamma} - \nu_{T_\delta}\right) t - (\mathbf{M}_\alpha - \mathbf{S}' - \mathbf{T}')\mathbf{x} \right],$$

produits respectivement par les oscillations atomiques S_γ et T_δ, S_γ et T'_δ, S'_γ et T'_δ.

Cela fait en tout $(6g)^2$ trains d'ondes électroniques pilotés par des vecteurs d'ondes égaux à **X** ou à $-$**X**. Ces $(6g)^2$ trains d'ondes réfléchissent sélectivement, suivant les directions $\mathbf{u}'$, sensiblement parallèles, qui se rapportent au vecteur de diffusion **X**, $(6g)^2$ radiations qui ont respectivement les fréquences

$$\nu + \nu_{S_\gamma} + \nu_{T_\delta}, \quad \nu - \nu_{S'_\gamma} + \nu_{T_\delta},$$
$$\nu + \nu_{S_\gamma} - \nu_{T'_\delta}, \quad \nu - \nu_{S''_\gamma} - \nu_{T'_\delta},$$

et pour intensité totale

$$\frac{|\mathbf{X}|^4}{4\mu^2} \sum_{\gamma\delta} \left[\left(\frac{\overset{-}{W}}{\nu^2}\right)_{S_\gamma} \left(\frac{\overset{-}{W}}{\nu^2}\right)_{T_\delta} |\Phi_{S_\gamma, T_\delta}|^2 + \left(\frac{\overset{+}{W}}{\nu^2}\right)_{S'_\gamma} \left(\frac{\overset{-}{W}}{\nu^2}\right)_{T_\delta} |\Phi_{S'_\gamma, T_\delta}|^2 + \left(\frac{\overset{-}{W}}{\nu^2}\right)_{S_\gamma} \left(\frac{\overset{+}{W}}{\nu^2}\right)_{T'_\delta} |\Phi_{S_\gamma, T'_\delta}|^2 + \left(\frac{\overset{+}{W}}{\nu^2}\right)_{S'_\gamma} \left(\frac{\overset{+}{W}}{\nu^2}\right)_{T'_\delta} |\Phi_{S'_\gamma, T'_\delta}|^2 \right], \quad (69)$$

où

$$\Phi_{S_\gamma, T_\delta} = \sum_j f'_j \varkappa^j_{S_\gamma} \varkappa^j_{T_\delta} \exp i 2\pi \left(\mathbf{M}_\alpha \mathbf{j} + \varphi^j_{S_\gamma} + \varphi^j_{T_\delta}\right),$$
$$\Phi_{S'_\gamma, T_\delta} = \sum_j f'_j \varkappa^j_{S'_\gamma} \varkappa^j_{T_\delta} \exp i 2\pi \left(\mathbf{M}_\alpha \mathbf{j} - \varphi^j_{S'_\gamma} + \varphi^j_{T_\delta}\right).$$

. . . .

Les oscillations atomiques S_γ et S'_γ d'une part, T_δ et T'_δ d'autre part, sont deux à deux conjuguées.

Si $\nu_{S'_\gamma} = \nu_{S_\gamma}$ et si $\nu_{T'_\delta} = \nu_{T_\delta}$, nous avons

$$\Phi_{S'_\gamma, T'_\delta} = \Phi_{S'_\gamma, T_\delta} = \Phi_{S_\gamma, T'_\delta} = \Phi_{S_\gamma, T_\delta}.$$

En conséquence, les facteurs de structure cristalline

$$\Phi_{S_\gamma, T_\delta}, \quad \Phi_{S'_\gamma, T_\delta}, \quad \Phi_{S_\gamma, T'_\delta}, \quad \Phi_{S'_\gamma, T'_\delta}$$

sont égaux quatre par quatre.

Posons :

$$\mathcal{J}_2(\mathbf{S}, \mathbf{T}) = \sum_{\gamma\delta} \left(\frac{W}{\nu^2}\right)_{S_\gamma} \left(\frac{W}{\nu^2}\right)_{T_\delta} |\Phi_{S_\gamma, T_\delta}|^2.$$

L'intensité totale (69) des $(6g)^2$ radiations sélectivement réfléchies s'exprime, d'après (51),

$$\left(\frac{|\mathbf{X}|^2}{\mu}\right)^2 \mathcal{J}_2(\mathbf{S}, \mathbf{T}).$$

Cette intensité est entièrement déterminée par le vecteur d'onde fondamental **S**, car, ce vecteur donné, le vecteur **T** est déterminé. Les quatre sommes vectorielles

$$+\mathbf{S} + \mathbf{T}, \quad -\mathbf{S}' + \mathbf{T}, \quad \mathbf{S} - \mathbf{T}', \quad -\mathbf{S}' - \mathbf{T} \qquad (70)$$

qui satisfont à la condition de réflexions sélectives pour les radiations d'ordre 2 (68), sont individuellement en même nombre que les nœuds P du réseau de Gibbs dans le polyèdre $\mathcal{G}_1$, c'est-à-dire en même nombre, N, que les vecteurs d'ondes fondamentaux des oscillations atomiques, donc en tout au nombre de $2^2 N$. Leur premier vecteur **S** ou **S'** peut seul prendre les N déterminations de ces vecteurs d'onde, le second **T** ou **T'** est imposé par le premier. D'autre part, à chacune de ces sommes vectorielles correspondent $(3g)^2$ réflexions sélectives; mais deux sommes $\mathbf{S} + \mathbf{T}$ et $\mathbf{T} + \mathbf{S}$, ou $-\mathbf{S}' + \mathbf{T}$ et $\mathbf{T} - \mathbf{S}'$, ..., formées par les mêmes vecteurs pris dans des ordres différents se rapportent aux mêmes oscillations atomiques, donc aux mêmes ondes électroniques et, par suite, au même groupe de $(3g)^2$ réflexions. Les facteurs $\mathcal{J}_2(\mathbf{S}, \mathbf{T})$ et $\mathcal{J}_2(\mathbf{T}, \mathbf{S})$ n'en font qu'un. Les groupes de $(3g)^2$ réflexions sélectives sont donc deux fois moins nombreux que les sommes vectorielles (70). En conséquence, les réflexions sélectives qui contribuent au pouvoir diffusant d'ordre 2 sont au nombre de

$$\frac{1}{2!}(6g)^2 N,$$

les radiations qu'elles rejettent prennent une intensité totale

$$i_2 = \frac{1}{2!}\left(\frac{|\mathbf{X}|^2}{\mu}\right)^2 \sum_S \mathcal{J}_2(\mathbf{S}, \mathbf{T}) \qquad (71)$$

qui peut encore s'exprimer

$$i_2 = \frac{1}{2!}\left(\frac{|\mathbf{X}|^2}{\mu}\right)^2 N \mathcal{J}_2(\mathbf{X}), \qquad (72)$$

$\mathcal{J}_2(\mathbf{X})$ est la moyenne des N facteurs $\mathcal{J}_2(\mathbf{S}, \mathbf{T})$

$$\mathcal{J}_2(\mathbf{X}) = \frac{1}{N} \sum_S \mathcal{J}_2(\mathbf{S}, \mathbf{T}). \qquad (73)$$

Il convient de prendre en compte cette moyenne car, en fait, elle varie seulement avec le vecteur de diffusion, **X**. Posons

$$\mathbf{S} = S_1\mathbf{L}_1 + S_2\mathbf{L}_2 + S_3\mathbf{L}_3$$

et prenons pour volume unitaire dans l'espace réciproque le volume d'une première zone (égale au volume de la maille du réseau polaire); de la sorte la densité des nœuds du réseau de Gibbs est égale à N. Même si le cristal est minuscule, cette densité est très grande, la sommation sur S dans la formule (73) peut être remplacée par une intégration étendue au volume du polyèdre $\mathcal{G}_1$. Nous avons sensiblement :

$$\sum_S \mathcal{I}_2(\mathbf{S}, \mathbf{T}) = N\int_{\mathcal{G}_1} \mathcal{I}_2(\mathbf{S}, \mathbf{T})\,\mathrm{d}S_1\,\mathrm{d}S_2\,\mathrm{d}S_3,$$

d'où

$$\mathcal{I}_2(\mathbf{X}) = \int_{\mathcal{G}_1} \mathcal{I}_2(\mathbf{S}, \mathbf{T})\,\mathrm{d}S_1\,\mathrm{d}S_2\,\mathrm{d}S_3.$$

L'intégrale ne dépend plus de N; à l'approximation faite, le facteur moyen $\mathcal{I}_2(\mathbf{X})$, en est donc aussi indépendant. Ainsi, le pouvoir diffusant d'ordre 2, par électron du cristal, s'exprime, d'après (72)

$$\varpi_2 = \frac{i_2}{\mathcal{E}N} = \frac{1}{\mathcal{E}}\,\frac{1}{2!}\left(\frac{|\mathbf{X}|^2}{\mu}\right)^2 \mathcal{I}_2(\mathbf{X}). \tag{74}$$

Pouvoir diffusant d'ordre n, et convergence de la série qui exprime le pouvoir diffusant global. — La méthode suivie pour évaluer le pouvoir diffusant d'ordre 2 s'étend au pouvoir diffusant de n'importe quel ordre.

Les radiations diffusées d'ordre n (56) sont sélectivement réfléchies lorsque

$$\mathbf{X} = \mathbf{M} \pm \mathbf{S} \pm \mathbf{T} \pm \ldots \pm \mathbf{Z}, \tag{75}$$

les sommes vectorielles

$$\pm\mathbf{S} \pm \mathbf{T} \pm \ldots \pm \mathbf{Z} \tag{76}$$

s'étendant à n vecteurs d'onde fondamentaux des oscillations atomiques.

Tous les vecteurs $\mathbf{R}_n$ égaux aux sommes

$$\mp\mathbf{S} \mp \mathbf{T} \mp \ldots \mp \mathbf{Z}, \tag{77}$$

où les n vecteurs **S**, **T**, ... prennent indépendamment toutes les déterminations des vecteurs d'ondes fondamentaux, tous ces vecteurs, menés depuis le pôle de diffusion G sur un nœud du réseau de Gibbs, atteignent les nœuds du même réseau contenus dans un polyèdre $\mathcal{G}_n$, semblable à une première zone et orienté de même, mais n^3 fois plus volumineux, renfermant donc n^3 nœuds M_α du réseau polaire. Les sommes vectorielles (76) qui satisfont à la condition de réflexion sélective pour les radiations d'ordre n (75), vont de ces n^3 nœuds M_α au pôle de diffusion G ($\alpha = 1, 2, \ldots, n^3$).

De même, menés depuis le pôle de diffusion G, tous les vecteurs $\mathbf{R}_{n-1}$ égaux à toutes les sommes

$$\mp\mathbf{S} \mp \mathbf{T} \mp \ldots \mp \mathbf{Y}$$

portant sur $n - 1$ vecteurs d'ondes fondamentaux, donc comptant un vecteur de moins que les sommes (77), atteignent les nœuds du réseau de Gibbs, contenus dans un polyèdre $\mathcal{G}_{n-1}$ homothétique du polyèdre $\mathcal{G}_n$ par rapport au pôle de diffusion, mais $\left(\frac{n-1}{n}\right)^3$ fois moins volumineux. Les surfaces des n^3 premières zones M_α divisent le polyèdre $\mathcal{G}_{n-1}$ en n^3 volumes $\mathcal{C}_\alpha$ (dont certains sont égaux à une première zone). L'extrémité de tout vecteur $\mathbf{R}_{n-1}$ tombe dans l'un de ces n^3 volumes; donc un seul vecteur d'onde fondamental $-\mathbf{Z}$ ou $+\mathbf{Z}$ réunit cette extrémité au nœud M_α contenu dans le même volume $\mathcal{C}_\alpha$. De la sorte, les $n - 1$ premiers vecteurs, **S** ou $-$**S**, **T** ou $-$**T**, ..., **Y** ou $-$**Y** des sommes (76) qui satisfont à la condition de réflexion sélective (75), peuvent prendre toutes les déterminations des vecteurs d'ondes fondamentaux des oscillations atomiques, mais quand ils sont donnés, le dernier vecteur, $+$**Z**, ou $-$**Z**, est déterminé. En conséquence, les sommes (76) sont au nombre de $2^n N^{n-1}$. A chacune correspondent $(3g)^n$ réflexions sélectives qui rejettent des radiations d'ordre n. Mais il existe un seul groupe de $(3g)^n$ réflexions telles pour $n!$ sommes (76) qui se déduisent les unes des autres par les $n!$ permutations des mêmes vecteurs **S** ou $-$**S**, **T** ou $-$**T**, ... Les groupes de $(3g)^n$ réflexions sélectives sont en nombre $n!$ fois plus petit que les sommes vectorielles (76). Les réflexions sélectives qui contribuent au même pouvoir diffusant d'ordre n sont donc au nombre de $\frac{(6g)^n}{n!}N^{n-1}$ et

$$\varpi_n = \frac{1}{\mathcal{E}}\,\frac{1}{n!}\left(\frac{|\mathbf{X}|^2}{\mu}\right)^n \mathcal{I}_n(\mathbf{X}),$$

$\mathcal{I}_n(\mathbf{X})$ est la moyenne des N^{n-1} facteurs $\mathcal{I}_n(\mathbf{S}, \mathbf{T}, \ldots, \mathbf{Z})$, divisibles en groupes de $n!$ facteurs égaux,

$$\mathcal{I}_n(\mathbf{S}, \mathbf{T}, \ldots, \mathbf{Z}) = \sum_{\gamma\ldots\omega}\left(\frac{W}{\nu^2}\right)_{S_\gamma}\cdots\left(\frac{W}{\nu^2}\right)_{Z_\omega}|\Phi_{S_\gamma\ldots Z_\omega}|^2$$
$$(\gamma, \ldots, \omega = 1, 2, \ldots, 3g),$$

enfin

$$\Phi_{S_\gamma\ldots Z_\omega} = \sum_j f'_j\,\varkappa_{S_\gamma}^j\cdots\varkappa_{Z_\omega}^j \times \exp i2\pi(\mathbf{M}_\alpha\mathbf{j} + \varphi_{S_\gamma}^j + \ldots + \varphi_{Z_\omega}^j).$$

Les facteurs de structure cristalline, $\Phi_{S_\gamma\ldots Z_\omega}$, sont au nombre de $(3g)^n N^{n-1}$ (également divisibles en groupes de $n!$ facteurs égaux). Soit $|\Phi_n|^2$ la moyenne des carrés de leurs modules et $\overline{\left(\frac{W}{\nu^2}\right)}$ un facteur moyen tel que

$$\mathcal{I}_n(\mathbf{X}) = \left[3g\overline{\left(\frac{W}{\nu^2}\right)}\right]^n|\Phi_n|^2.$$

Le pouvoir diffusant d'ordre n s'exprime

$$\varpi_n = \frac{1}{\mathcal{E}} \frac{1}{n!} \left[\frac{3\,|\,\mathbf{X}\,|^2}{\mu_m} \overline{\left(\frac{W}{\nu^2}\right)} \right]^n |\,\Phi_n\,|^2, \qquad (78)$$

où μ_m est la masse moyenne des atomes :

$$\mu_m = \frac{\mu}{g}.$$

Les fréquences ν_{S_γ} et les vecteurs propres $\boldsymbol{\zeta}^j_{S_\gamma}$ des oscillations atomiques sont déterminés par la même matrice de Fourier; donc ces fréquences et ces vecteurs propres ne varient pas indépendamment. Or, les coefficients $\varkappa^j_{S_\gamma}$ (27) et les phases $\varphi^j_{S_\gamma}$ (26) sont fonctions des vecteurs propres $\boldsymbol{\zeta}^j_{S_\gamma}$; ainsi, dans l'expression des facteurs $\mathcal{F}_n(\mathbf{S}, \mathbf{T}, \ldots, \mathbf{Z})$ les produits

$$\left(\frac{W}{\nu^2}\right)_{S_\gamma}, \quad \ldots, \quad \left(\frac{W}{\nu^2}\right)_{Z_\omega} \qquad (79)$$

et les facteurs $|\,\boldsymbol{\Phi}_{S_\gamma \ldots Z_\omega}\,|^2$ ne sont pas indépendants. Toutefois, les produits (79) varient surtout avec les modules des vecteurs d'onde fondamentaux $\mathbf{S}, \ldots, \mathbf{Z}$ des oscillations atomiques, les facteurs $|\,\boldsymbol{\Phi}_{S_\gamma \ldots Z_\omega}\,|^2$ surtout avec les directions des mêmes vecteurs. Si les produits (79) étaient entièrement déterminés par ces modules et les facteurs $|\,\boldsymbol{\Phi}_{S_\gamma \ldots Z_\omega}\,|^2$ entièrement par ces directions, les produits et les facteurs seraient indépendants les uns des autres. Comme nous recherchons seulement une valeur approchée du rapport $\frac{\varpi_n}{\varpi_{n-1}}$, nous admettrons cette indépendance. A cette approximation le facteur moyen $\overline{\left(\frac{W}{\nu^2}\right)}$, pris en compte dans la formule du pouvoir diffusant d'ordre n (78), est la moyenne des $(3\,g)^n N^{n-1}$ produits (79). Les $n - 1$ premiers facteurs,

$$\left(\frac{W}{\nu^2}\right)_{S_\gamma} \cdots \left(\frac{W}{\nu^2}\right)_{Y_\psi}$$

qui entrent dans ces produits peuvent chacun prendre les $3\,Ng$ valeurs définies par les fréquences des $3\,Ng$ oscillations harmoniques accomplies par les atomes, mais quand ils sont donnés, le dernier $\left(\frac{W}{\nu^2}\right)_{Z_\omega}$ peut seulement avoir les $3\,g$ valeurs définies par les fréquences des $3\,g$ oscillations atomiques qui sont pilotées par le dernier vecteur $\pm\,\mathbf{Z}$ de la somme (76). Compte tenu de cette restriction, la moyenne des produits (79) peut s'exprimer :

$$\left(\frac{W}{\nu^2}\right)_m^{n-1} \left(\frac{W}{\nu^2}\right)_r,$$

où

$$\left(\frac{W}{\nu^2}\right)_m = \frac{1}{3Ng} \int_{\nu_0}^{\nu_l} \frac{W(\nu)}{\nu^2} \rho(\nu)\,d\nu$$

$$\left(\int_{\nu_0}^{\nu_l} \rho(\nu)\,d\nu = 3N_g\right);$$

$\rho(\nu)$ est la densité des fréquences, ν_0 la limite inférieure du spectre, ν_l la limite supérieure. Quand l'ordre n du pouvoir diffusant s'élève, depuis 2, le dernier facteur $\left(\frac{W}{\nu^2}\right)_r$ oscille autour de la valeur moyenne $\left(\frac{W}{\nu^2}\right)_m$; mais les oscillations s'amortissent au fur et à mesure que n grandit, de sorte que la moyenne des produits (79) tend vers $\left(\frac{W}{\nu^2}\right)_m^n$.

Pour un ordre n élevé, nous avons donc sensiblement, d'après (78),

$$\frac{\varpi_n}{\varpi_{n-1}} = \frac{1}{n} 3 \left(\frac{W}{\nu^2}\right)_m \frac{|\,\mathbf{X}\,|^2}{\mu_m} \frac{|\,\Phi_n\,|^2}{|\,\Phi_{n-1}\,|^2}$$

$$= \frac{1}{n} 3 \,\frac{W_m}{\nu_m^2} \frac{|\,\mathbf{X}\,|^2}{\mu_m} \frac{|\,\Phi_n\,|^2}{|\,\Phi_{n-1}\,|^2}, \qquad (80)$$

la fréquence ν_m étant telle que

$$\frac{h}{\nu_m} \left[\frac{1}{\left(\exp \frac{h\nu_m}{kT}\right) - 1} + \frac{1}{2} \right] = \left(\frac{W}{\nu^2}\right)_m, \qquad (81)$$

de sorte que

$$W_m = h\nu_m \left[\frac{1}{\left(\exp \frac{h\nu_m}{kT}\right) - 1} + \frac{1}{2} \right].$$

Quand la fréquence ν des oscillations atomiques s'élève depuis sa limite inférieure ν_0 du spectre, la densité des fréquences $\rho(\nu)$ croît toujours rapidement, mais en gros, passant par des maximums secondaires, jusqu'à une fréquence ν_M, en général légèrement inférieure à la limite supérieure ν_l, et ne s'en éloignant jamais beaucoup $\left(\text{le rapport } \frac{\nu_M}{\nu_l}\right.$ ne semble pas tomber au-dessous de $\frac{2}{3}$ [6]$\left.\right)$. Le maximum principal de la densité $\rho(\nu)$ est toujours fortement accentué et, bien que le facteur $\frac{W}{\nu^2}$ soit une fonction décroissante de ν, la fréquence moyenne ν_m (81), définie par le facteur moyen $\left(\frac{W}{\nu^2}\right)_m$, est généralement à peine moindre que la fréquence ν_M au maximum principal de la densité $\rho(\nu)$.

Nous évaluerons d'abord le rapport $\frac{|\,\Phi_n\,|^2}{|\,\Phi_{n-1}\,|^2}$ pour un cristal dont la maille élémentaire renferme un seul atome ($g = 1$). En ce cas, toutes les oscillations harmoniques des atomes sont rectilignes, de sorte que

$$|\,\Phi_{S_\gamma \ldots Z_\omega}\,|^2 = f'^2 \cos^2(\mathbf{X}, \boldsymbol{\zeta}_{S_\gamma}) \ldots \cos^2(\mathbf{X}, \boldsymbol{\zeta}_{Z_\omega})$$
$$(\gamma, \ldots, \omega = 1, 2, 3).$$

Les $(n - 1)$ premiers cosinus des produits

$$\cos^2(\mathbf{X}, \boldsymbol{\zeta}_{S_\gamma}) \ldots \cos^2(\mathbf{X}, \boldsymbol{\zeta}_{Z_\omega}) \qquad (82)$$

peuvent prendre les $3\,N$ valeurs définies par les vecteurs propres $\boldsymbol{\zeta}_{S_\gamma}$ des $3\,N$ oscillations atomiques

présentes, mais quand ils sont donnés, le dernier, $\cos(\mathbf{X}, \boldsymbol{\zeta}_{Z_\omega})$, peut seulement avoir les trois valeurs définies par les trois vecteurs propres $\boldsymbol{\zeta}_{Z_\omega}$ des oscillations dirigées par le dernier vecteur $\mathbf{Z}$. Toutefois, lorsque le motif cristallin est monoatomique, tout vecteur d'ondes, $\mathbf{S}$, ..., $\mathbf{Z}$, pilote trois oscillations atomiques qui sont orthogonales. En conséquence, la moyenne des produits (82) prend la valeur $\left(\frac{1}{3}\right)^n$, $\frac{|\Phi_n|^2}{|\Phi_{n-1}|^2} = \frac{1}{3}$; et, quand l'ordre n du pouvoir diffusant s'élève, $\frac{\varpi_n}{\varpi_{n-1}}$ (78), tend vers

$$\frac{1}{n}\frac{|\mathbf{X}|^2}{\mu}\frac{W_m}{\nu_m^2},$$

μ est la masse de chaque atome.

Lorsque le motif cristallin est polyatomique, le facteur moyen $|\Phi_n|^2$ ne varie plus aussi simplement avec n. Posons

$$\rho_{S_\gamma}^{j^2} = \sum_\alpha \rho_\alpha^{j^2}{}_{S_\gamma} \qquad (\alpha = 1, 2, 3)$$

et représentons par $\boldsymbol{\rho}_{S_\gamma}^j$ le vecteur qui a pour composantes $\rho_\alpha{}_{S_\gamma}^j$.

Le coefficient $\varkappa_{S_\gamma}^j$ s'exprime, d'après (27),

$$\varkappa_{S_\gamma}^{j^2} = \frac{\rho_{S_\gamma}^{j^2}}{\frac{\mu_j}{\mu}}\left(\frac{\left|\sum_\alpha X_\alpha \rho_\alpha{}_{S_\gamma}^j \exp i2\pi\varphi_\alpha{}_{S_\gamma}^j\right|}{|\mathbf{X}|\cdot|\boldsymbol{\rho}_{S_\gamma}^j|}\right)^2 \qquad (83)$$

et, d'après (20),

$$\sum_j \rho_{S_\gamma}^{j^2} = \sum_j \frac{\mu_j}{\mu} = 1 \qquad \rho_{S_\gamma}^j = |\boldsymbol{\rho}_{S_\gamma}^j|. \qquad (84)$$

En outre, nous avons

$$\left(\frac{\left|\sum_\alpha X_\alpha \rho_\alpha{}_{S_\gamma}^j \exp i2\pi\varphi_\alpha{}_{S_\gamma}^j\right|}{|\mathbf{X}|\cdot|\boldsymbol{\rho}_{S_\gamma}^j|}\right)^2 \leq \cos^2(\mathbf{X}, \boldsymbol{\rho}_{S_\gamma}^j),$$

l'égalité ayant lieu si l'oscillation harmonique accomplie par un atome en position j, est rectiligne. La moyenne de $\cos^2(\mathbf{X}, \boldsymbol{\rho}_{S_\gamma}^j)$, prise sur toutes les directions du vecteur $\mathbf{X}$, tombe à $\frac{1}{3}$; la moyenne correspondante de

$$\left(\frac{\left|\sum_\alpha X_\alpha \rho_\alpha{}_{S_\gamma}^j \exp i2\pi\varphi_\alpha{}_{S_\gamma}^j\right|}{|\mathbf{X}|\cdot|\boldsymbol{\rho}_{S_\gamma}^j|}\right)^2$$

est donc inférieure ou tout au plus égale à $\frac{1}{3}$.

Prenons maintenant en compte les coefficients moyens $\varkappa_j^2$, égaux aux moyennes des coefficients $\varkappa_{S_\gamma}^{j^2}$ portant sur toutes les oscillations harmoniques des atomes

$$\varkappa_j^2 = \frac{1}{3Ng}\sum_{S_\gamma}\varkappa_{S_\gamma}^{j^2}. \qquad (85)$$

Supposons la relation

$$\frac{\rho_{S_\gamma}^{j^2}}{\frac{\mu_j}{\mu}} = 1$$

satisfaite quels que soient $\mathbf{j}$, $\mathbf{S}$ et γ : les g oscillations harmoniques $(S_\gamma)_j$, dirigées par le même vecteur d'onde $\mathbf{S}$, de même fréquence ν_{S_γ}, accomplies par les g atomes du motif cristallin, sont également amples, et cette égalité des amplitudes se répète, pour les $3Ng$ oscillations harmoniques, S_γ, présentes. Cela étant, les moyennes des coefficients $\varkappa_j^2$, prises sur toutes les directions du vecteur $\mathbf{X}$, sont inférieures ou tout au plus égales à $\frac{1}{3}$.

Mais le maximum des g rapports

$$\frac{\rho_{S_\gamma}^{j^2}}{\frac{\mu_j}{\mu}} \qquad (j = 1, 2, \ldots, g) \qquad (86)$$

qui se rapportent à la même oscillation harmonique S_γ des atomes peut osciller d'après (84) entre $\frac{\mu}{\mu_1}$ et $\frac{\mu}{\mu_2}$, μ_1 étant la masse de l'atome le plus lourd, μ_2 celle de l'atome le plus léger. La limite inférieure $\frac{\mu}{\mu_1}$ est atteinte si l'atome le plus lourd oscille seul, la limite supérieure $\frac{\mu}{\mu_2}$, si l'atome le plus léger est le seul à osciller. Et la moyenne des g rapports (86) est inférieure à 1 si les oscillations les plus amples sont accomplies par les atomes les plus lourds, supérieure à 1 si elles sont accomplies par les atomes les plus légers. D'autre part, la moyenne des carrés

$$\left(\frac{\left|\sum_\alpha X_\alpha \rho_\alpha{}_{S_\gamma}^j \exp i2\pi\varphi_\alpha{}_{S_\gamma}^j\right|}{|\mathbf{X}|\cdot|\boldsymbol{\rho}_{S_\gamma}^j|}\right)^2$$

prise sur les $3Ng$ oscillations harmoniques S_γ accomplies par le même atome, varie, en général, avec la direction du vecteur $\mathbf{X}$; et il est à prévoir que chaque coefficient $\varkappa_j^2$ (85) varie de même. Le cas de coefficient $\varkappa_j^2$ s'élevant au-dessus de l'unité ne peut donc être exclus. Mais le maximum du rapport $\frac{\rho_{S_\gamma}^{j^2}}{\frac{\mu_j}{\mu}}$, égal à $\frac{\mu}{\mu_j}$, est en raison directe de μ, inverse de μ_j. Si des coefficients $\varkappa_j^2$ excèdent l'unité, c'est pour un motif cristallin formé d'atomes nombreux; et ces coefficients appartiendront le plus souvent aux atomes les plus légers, et resteront

toujours, d'après (84), en nombre minime par rapport à g. Ainsi, deux cas se présentent :

1° *Tous les coefficients $\varkappa_j^2$ sont moindres que l'unité.* — Cette condition satisfaite, on trouve, lorsque l'ordre n du pouvoir diffusant s'élève au-dessus de 2, que le rapport $\frac{|\Phi_n|^2}{|\Phi_{n-1}|^2}$ fluctue d'abord fortement, mais en restant en moyenne (sur n) inférieur à l'unité, et qu'il finit par devenir sensiblement égal à

$$\frac{\sum_j f_j'^2 (\varkappa_j^2)^n}{\sum_j f_j'^2 (\varkappa_j^2)^{n-1}},$$

donc constamment moindre que l'unité.

2° *Quelques coefficients $\varkappa_j^2$ excèdent l'unité.* — En ce cas, si n croît sans cesse, le rapport $\frac{|\Phi_n|^2}{|\Phi_{n-1}|^2}$ finit par être constamment supérieur à l'unité; par exemple, si un seul coefficient, $\varkappa_j^2$, excède l'unité, il tend vers $\varkappa_j^2$. Mais les coefficients $\varkappa_j^2$ supérieurs à l'unité étant en nombre petit auprès de g et portant le plus fréquemment sur les atomes les plus légers, la somme partielle $\sum' f_j'^2$ restreinte aux atomes affectés de ces coefficients ne peut être qu'une faible fraction de la somme globale, $\sum f_j'^2$, s'étendant à tous les atomes du motif cristallin. En conséquence, quand l'ordre n du pouvoir diffusant s'élève à partir de 2, le rapport $\frac{|\Phi_n|^2}{|\Phi_{n-1}|^2}$ commence par rester en moyenne moindre que l'unité, et ne devient constamment supérieur à l'unité que pour un ordre n très grand; pour cet ordre, le rapport $\frac{|\Phi_n|^2}{|\Phi_{n-1}|^2}$ est très petit par rapport à n, de sorte que l'ordre du pouvoir diffusant continuant à s'élever, le rapport $\frac{\varpi_n}{\varpi_{n-1}}$ (80) n'en continue pas moins à décroître rapidement.

Quel que soit le cristal, nous avons donc, en moyenne sur n, pour un ordre n élevé mais non très grand :

$$\frac{\varpi_n}{\varpi_{n-1}} < \frac{A}{n}, \qquad A = \frac{3\,|\mathbf{X}|^2}{\mu_m} \frac{W_m}{\nu_m^2}.$$

Fait remarquable, la fréquence ν_M est pour tous les cristaux voisine de 5.10^{12} par seconde, et nous pouvons remplacer dans l'expression du coefficient A, la fréquence ν_m par la fréquence ν_M sans commettre une forte erreur. Quand le vecteur de diffusion **X** grandit, et quand la température s'élève, le produit $|\mathbf{X}|^2 W_m$ augmente; mais, en même temps, les facteurs de structure atomiques f_j' diminuent, deviennent sensiblement nuls. De ce fait, le pouvoir diffusant d'un cristal, devient infime, cesse d'être mesurable, dès que $|\mathbf{X}|^2 \frac{W_m}{\mu_m}$ dépasse, environ, 10^{25} unités (C. G. S.) [12], donc dès que le coefficient A s'élève au-dessus de 2. Tant que les rayons X diffusés sous l'action de l'agitation thermique conservent une intensité sensible, la série (3) converge donc rapidement, en gros, comme la série qui exprime e^B ($B < 1$), si nous adoptons pour moyenne du rapport $\frac{|\Phi_n|^2}{|\Phi_{n-1}|^2}$, $\frac{1}{3}$ la valeur qui se rapporte aux motifs cristallins monoatomiques.

D'autre part, si les coefficients $\varkappa_j^2$ ne sont pas rigoureusement indépendants de la direction donnée au vecteur **X** (sauf lorsque $g = 1$), leur oscillation reste sans doute minime pour la plupart des cristaux [13] quand le vecteur de diffusion prend successivement toutes les directions, de sorte que tout pouvoir diffusant ϖ_n, d'ordre n grand, varie faiblement quand le vecteur de diffusion change amplement de direction [14].

Toutefois ces conclusions ne sont valables que pour les pouvoirs diffusants ϖ_n d'ordre n élevé. Si n est petit, le pouvoir diffusant ϖ_n varie en général fortement quand le vecteur de diffusion change de direction, surtout si le pôle de diffusion se déplace tout près d'un nœud du réseau polaire, sur un rayon d'une première zone. Et, pour la même variation en direction du vecteur de diffusion, c'est le pouvoir diffusant ϖ_1 (66) qui augmente ou diminue le plus; car il est dû seulement à $6g$ réflexions sélectives, provoquées par $6g$ oscillations harmoniques des atomes qui ont par deux les vecteurs d'onde égaux et opposés et la même fréquence. Le pouvoir diffusant ϖ_1 peut de la sorte tomber au-dessous du pouvoir diffusant ϖ_2 (74). Quand la température approche du

(12) Cette valeur se rapporte aux éléments de nombre atomique supérieur à 8 (oxygène), pour les éléments légers A est un peu plus grand.

(13) Il s'agit ici de la variation qui est déterminée par celle des amplitudes relatives $\frac{\rho^j_{S_\gamma}}{\sqrt{\frac{\mu_\cdot}{\mu}}}$ et non par celle des amplitudes absolues $\alpha^j_{S_\gamma}$:

$$\alpha^{j^2}_{S_\gamma} = \varepsilon^{j^2}_{S_\gamma} \rho^{j^2}_{S_\gamma} \frac{\mu}{\mu_j} = \frac{1}{m} \left(\frac{2W}{\omega^2}\right)_{S_\gamma} \rho^{j^2}_{S_\gamma} \frac{\mu}{\mu_j}.$$

Dans les cristaux feuilletés (mica) ou fibreux (asbeste), les oscillations harmoniques des atomes normales aux feuillets ou aux fibres sont en moyenne beaucoup plus amples que les oscillations parallèles aux feuillets et aux fibres. Car elles ont en moyenne des fréquences moindres. Cette anisotropie de l'agitation thermique n'est pas due (ou tout au moins n'est due que pour une faible part) à une distribution anisotrope des amplitudes relatives entre les oscillations de même fréquence accomplies par les différents atomes du motif cristallin, c'est-à-dire à la variation des facteurs $\varkappa_j^2$ avec la direction du vecteur de diffusion.

(14) Quand le vecteur de diffusion passe, à module constant, d'une direction **L** à une direction **L'** qui se déduit de la première par une opération de la symétrie du milieu cristallin, le pouvoir diffusant reprend la même valeur.

point de fusion, le pouvoir diffusant ϖ_3 entre généralement en compte ([15]). Le premier terme de la série (3) qui paraît négligeable est ϖ_4. Retenir seulement le pouvoir diffusant ϖ_1, c'est donc estimer par défaut le pouvoir diffusant de l'agitation thermique. Le résultat obtenu est tout au plus applicable à la diffusion des rayons X produite par un cristal à basse température et tant que le vecteur de diffusion reste petit.

Afin de rendre cette étude plus concrète, j'ai envisagé la diffusion des rayons X comme la résultante d'une multitude de réflexions sélectives produites par des ondes électroniques. Je dois reconnaître que je ne donne plus au terme de réflexion sélective son sens primitif, tout au moins exactement. Les réflexions sélectives de Bragg sont des réflexions fortes; même si la radiation incidente est de faible intensité, elles rejettent par seconde des milliers de photons; le flux formé par ces photons reste constant dans le temps, mesurable à chaque instant. Les réflexions sélectives que j'ai pris en compte, hormis celles qui rejettent les radiations d'ordre 1, sont des réflexions infimes. Leur intensité n'exprime plus que la probabilité de diffusion d'un photon en une seconde; et cette probabilité est toujours extrêmement petite par rapport à l'unité, d'autant plus petite que la radiation rejetée est d'ordre plus élevé. C'est pourquoi il est nécessaire, pour obtenir un flux de rayons X diffusé qui soit mesurable de sommer des myriades de ces réflexions.

De même, j'ai dénombré, par l'analyse spectrale du rayonnement diffusé, toutes les radiations qu'un cristal est capable de rejeter, et non celles qu'il rejette au même instant. Si les secondes sont en nombre toujours grand, ce nombre reste tout de même infime par rapport à celui des premières. Un cristal formé de 10^{18} atomes est minuscule, son volume n'atteint pas 1 mm³. Néanmoins, il peut diffuser 6.10^{18} radiations d'ordre 1. Concentrer sur un tel cristal un faisceau de rayons X qui débite 10^9 photons par seconde est une opération difficile. Cela ne fait pas un photon incident pour 10^9 radiations d'ordre 1.

X. — Renseignements fournis par la mesure du pouvoir diffusant.

J'ai déjà recherché, dans ma première étude théorique, quelle était la variation du pouvoir diffusant avec la température du cristal ([16]). Les variations prévues étant restées, jusqu'ici, conformes aux variations mesurées, je ne reviendrai pas sur ce sujet. Je rappellerai seulement les renseignements qu'il est possible d'obtenir par la mesure du pouvoir diffusant.

([15]) D. C., p. 88 et 89.
([16]) D. C., p. 90-101.

Sur les $6\,g$ oscillations harmoniques des atomes qui concourent au même pouvoir diffusant d'ordre 1, six sont du genre acoustique. Pilotées par deux vecteurs d'onde égaux et opposés, ces six oscillations ont deux à deux la même fréquence; et, si leurs vecteurs d'onde fondamentaux, $\mathbf{S}$ et $-\mathbf{S}$, sont très petits par rapport aux rayons d'une première zone, elles sont sensiblement rectilignes, ont lieu sensiblement suivant trois directions orthogonales $\boldsymbol{\zeta}_{S_{\gamma_1}}$ ($\gamma_1 = 1, 2, 3$), leurs vecteurs propres $\boldsymbol{\zeta}^j_{S_{\gamma_1}}$ sont sensiblement tels que [7]

$$\boldsymbol{\zeta}^j_{S_{\gamma_1}} = \boldsymbol{\zeta}_{S_{\gamma_1}} \exp - i 2\pi \mathbf{S}\mathbf{j}, \qquad (87)$$

leurs fréquences $\nu_{S_{\gamma_1}}$ sont basses, d'autant plus que le vecteur $\mathbf{S}$ est plus petit; et leur contribution au pouvoir diffusant d'ordre 1, s'élève, d'après (66) à

$$p_1 = \frac{|\mathbf{X}|^2}{\mathcal{E}\mu} \sum_{\gamma_1} \left(\frac{W}{\nu^2}\right)_{S_{\gamma_1}} |\Phi_{S_{\gamma_1}}|^2 \qquad (\gamma_1 = 1, 2, 3).$$

Compte tenu de (87), nous avons, quel que soit j,

$$\varphi^j_{S_{\gamma_1}} = 0 \qquad \text{et} \qquad \varkappa^j_{S_{\gamma_1}} = \cos(\mathbf{X}, \boldsymbol{\zeta}_{S_{\gamma_1}})$$

et, d'après (66),

$$\Phi_{S_{\gamma_1}} = \cos(\mathbf{X}, \boldsymbol{\zeta}_{S_{\gamma_1}}) F_M. \qquad (88)$$

Le restant du même pouvoir diffusant est dû aux $6\,g - 6$ oscillations atomiques de haute fréquence pilotées par les mêmes vecteurs d'ondes; c'est

$$p_2 = \frac{|\mathbf{X}|^2}{\mathcal{E}\mu} \sum_{\gamma_2} \left(\frac{W}{\nu^2}\right)_{S_{\gamma_2}} |\Phi_{S_{\gamma_2}}|^2 \qquad [\gamma_2 = 1, 2, \ldots, (3g - 3)].$$

Supposons donc le pôle de diffusion G tout proche d'un nœud M du réseau polaire, tel que la réflexion sélective de Bragg, M, soit forte : les $6\,g$ oscillations atomiques concourant au pouvoir diffusant d'ordre 1 sont affectées de vecteurs d'ondes fondamentaux très petits

$$\mathbf{S} = \overrightarrow{MG} \qquad \text{et} \qquad \mathbf{S}' = \overrightarrow{GM},$$

donc les fréquences $\nu_{S_{\gamma_1}}$ sont toutes minimes auprès des fréquences $\nu_{S_{\gamma_2}}$. D'autre part, le facteur de structure F_M est grand puisque la réflexion de Bragg, M, est forte. En conséquence, même si les atomes du motif cristallin sont nombreux, la part des oscillations de haute fréquence, p_2, est négligeable par rapport à la part des oscillations acoustiques, p_1. Et le pouvoir diffusant p_1 des oscillations acoustiques est très fort, puisque leurs fréquences sont basses. Donc, sont aussi négligeables par rapport à p_1 les pouvoirs diffusants d'ordres supérieurs, 2, 3, ..., comme le pouvoir diffusant par effet Compton. Ainsi, le pouvoir diffusant global revient presque intégralement aux six oscillations acoustiques. Maintenant, par un

choix convenable du nœud M et du vecteur d'onde fondamental **S**, on peut toujours rendre le vecteur de diffusion parallèle à deux d'entre elles. Cela fait, les quatre autres ne contribuent plus au pouvoir diffusant considéré; car, pour ces quatre oscillations, qui sont normales au vecteur de diffusion **X**,

$$\cos(\mathbf{X}, \zeta_{S_{\gamma_1}}) = 0,$$

donc les facteurs de structure cristalline correspondants $\Phi_{S_{\gamma_1}}$ (88) sont nuls.

De la sorte, le pouvoir diffusant total est dû en quasi totalité à deux oscillations acoustiques seulement, et de même fréquence. Si ν est cette fréquence, nous avons sensiblement :

$$\varpi = \frac{|\mathbf{X}|^2}{\mathcal{E}\mu} \frac{W}{\nu^2} |F_M|^2.$$

Du pouvoir diffusant mesuré dans ces conditions, on déduit la fréquence ν des oscillations acoustiques, puis leur vitesse V de propagation :

$$V = \frac{\nu}{S};$$

enfin des vitesses déterminées suivant différentes directions de propagation les coefficients d'élasticité.

Ce procédé que j'ai proposé pour étudier l'élasticité du milieu cristallin a déjà été mis en œuvre, avec succès par G. N. Ramachandran et W. A. Wooster [8]. Pour obtenir les coefficients d'élasticité d'un cristal, il n'est pas besoin de le soumettre à des tensions ou de le faire vibrer, il suffit de prendre connaissance par la diffusion des rayons X des ondes ultrasonores, formées par l'agitation thermique, qui s'y propagent en tous temps et en tous sens.

La matrice de Fourier (14) détermine toutes les oscillations harmoniques qui peuvent être accomplies par les atomes d'un cristal, donc toutes les composantes harmoniques de l'agitation thermique, et partant le pouvoir diffusant du cristal. Inversement, Max Born déduit la matrice de Fourier du pouvoir diffusant, mais d'ordre 1 seulement. Cependant, seul est mesurable le pouvoir diffusant global. Toutefois, si la température du cristal est très inférieure à la température de fusion, les pouvoirs diffusants d'ordre supérieur, 2, 3, ... restent minimes par rapport au pouvoir diffusant d'ordre 1; leur importance se réduit à celle d'une correction que l'on peut toujours faire. Il est toujours possible, connaissant les coefficients d'élasticité, — au besoin par la diffusion des rayons X — et les fréquences des oscillations principales, décelées par l'effet Raman, l'absorption des radiations infrarouges ou les réflexions des rayons restants, de calculer, au moins approximativement, les premiers éléments $\overset{b}{\mathcal{C}}{}^{jk}_{\beta\alpha}$ (les plus importants) de la matrice dynamique (15); puis les premiers termes des séries (14), et d'obtenir de la sorte, une matrice de Fourier rudimentaire. Au moyen de cette matrice, on détermine grossièrement les fréquences et les vecteurs propres des oscillations harmoniques faites par les atomes, puis, de même, les pouvoirs diffusants d'ordre supérieur 2, 3, ...; on ajoute à ces pouvoirs diffusants celui de l'effet Compton, et retranchant la somme du pouvoir diffusant mesuré, on obtient sans erreur grave le pouvoir diffusant d'ordre 1, s'il forme, conformément à notre hypothèse, la majeure partie du pouvoir diffusant global.

Connaissant le pouvoir diffusant d'ordre 1, on revient ensuite à la matrice de Fourier, soit par la méthode directe de Max Born, soit simplement par approximations successives; enfin, de la matrice de Fourier on déduit la matrice dynamique :

$$\overset{b}{\mathcal{C}}{}^{jk}_{\alpha\beta} = \frac{1}{v} \int_v \Gamma^{jk}_{\alpha\beta} (\exp - i 2\pi \mathbf{bx})\, d\tau,$$

v étant le volume de la maille cristalline.

Le champ de force qui règne dans le milieu cristallin règle l'agitation thermique des atomes et détermine entièrement le pouvoir diffusant. Du pouvoir diffusant on peut seulement remonter à la matrice dynamique. Mais cette matrice est un guide et un contrôle de toute recherche qui a pour objet le champ de force.

Manuscrit reçu le 3 décembre 1953.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Fäxen. — *Z. Physik*, 1923, **17**, 266; *Ann. Physik*, 1918, **54**, 615.
[2] Waller. — *Z. Physik*, 1923, **17**, 398; Diss. Upsala 1925; *Z. Physik*, 1928, **51**, 213.
[3] Born. — *Proc. Roy. Soc.*, 1942, **179** A, 69; 1942, **180** A, 397; *Reports on Progress in Physics*, 1942-1943, **9**, 294.
[4] Brillouin L. — *J. Physique Rad.*, 1935, **5**, 1.
[5] Laval J. — *Bull. Soc. Fr. Minér.*, 1941, **64**, 1.
[6] Olmer P. — *Bull. Soc. Fr. Minér.*, 1948, **71**, 144. Curien H. — *Bull. Soc. Fr. Minér.*, 1952, **75**, 197 et 343.
[7] Laval J. — L'état solide (9e Congrès de Physique Solvay), 1951, Stoops, Bruxelles, 1952, p. 273-312.
[8] Ramachandran G. N. et Wooster W. A. — *Acta. Crist.*, 1951, **4**, 335 et 431.

ÉQUILIBRE ÉLECTRONIQUE D'UN SEMI-CONDUCTEUR ÉCLAIRÉ

Par G. WLÉRICK,

Laboratoire de Physique astronomique
de l'Observatoire de Paris.

Sommaire. — Cette étude montre comment s'opère progressivement le passage de l'équilibre thermique à l'équilibre optique pour un semi-conducteur. Même lorsque l'action perturbatrice de la lumière est forte, une partie des échanges électroniques conserve le caractère des échanges thermiques. La perturbation est beaucoup plus grande dans le cas d'une lumière provoquant des transitions de bande à bande que dans celui où elle ionise seulement des impuretés (donneurs ou accepteurs); dans ce dernier cas, les deux niveaux de quasi-Fermi suffisent en général à définir *complètement* l'équilibre.

Pour des spécimens contenant un nombre important d'impuretés peu ionisées à l'obscurité, la photoconductibilité peut présenter exactement les mêmes propriétés pour les deux modes d'action de la lumière.

1. Introduction. — Plusieurs articles, [1], [2], [3], [4] ont traité récemment des processus de recombinaison qui interviennent lorsque l'on fait varier la concentration des électrons et des trous libres d'un semi-conducteur par injection ou illumination. Parmi ces travaux, certains font intervenir les niveaux de quasi-Fermi [2], [3], [4]. En particulier, A. Rose étudie ainsi la modification d'un isolant ou d'un semi-conducteur éclairé par une lumière qui est absorbée par le réseau fondamental.

Le présent travail a pour but d'analyser la signification statistique de ces niveaux pour un semi-conducteur éclairé. Je vais envisager divers modes d'action de la lumière, à savoir : le cas où les radiations provoquent seulement l'ionisation des impuretés, le cas où elles provoquent des transitions de bande à bande et le cas d'une lumière complexe conjuguant les effets précédents.

Définition du niveau de Fermi et des niveaux de quasi-Fermi. — Je représente sur la figure 1 *a* le schéma énergétique d'un semi-conducteur en équilibre thermique à l'obscurité. Ce schéma comprend principalement une bande fondamentale presque pleine et une bande de conduction presque vide. L'intervalle entre ces deux bandes — appelé bande interdite — comprend divers niveaux discrets, donneurs, accepteurs, trappes, etc., non représentés sur la figure. J'indique, par contre, la position du niveau de Fermi E_f qui fixe de façon unique la probabilité d'occupation *f* des différents niveaux par un électron, suivant la formule de Fermi-Dirac :

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\frac{E - E_f}{kT}}, \tag{1a}$$

où *k* est la constante de Boltzmann, *T* la température absolue et *E* l'énergie du niveau considéré.

Soient E_c et E_ν les énergies d'un électron au bas de la bande de conduction et au sommet de la bande fondamentale, l'origine des énergies étant arbitraire.

Si je considère uniquement les porteurs *libres* — électrons et trous — je peux caractériser, à l'équilibre thermique le semi-conducteur par deux grandeurs seulement : la largeur $E_c - E_\nu$ de la bande

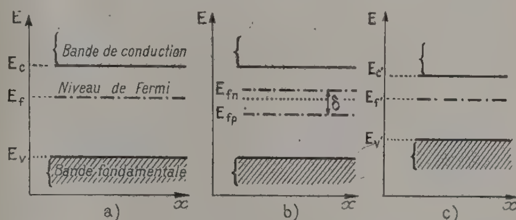


Fig. 1. — Schéma énergétique d'un semi-conducteur.
En abscisse : coordonnée d'espace dans le semi-conducteur; en ordonnée : énergie d'un électron; *a*, Semi-conducteur en équilibre thermique; *b*, Semi-conducteur éclairé; *c*, Semi-conducteur en équilibre thermique équivalent à *b*.

interdite et la profondeur $E_c - E_f$ du niveau de Fermi.

En effet, soient *n* et *p* le nombre d'électrons et de trous libres. Ils sont déterminés par les deux formules :

$$n = N_c f(E_c), \tag{2}$$

$$np = N_c N_\nu \exp - \left(\frac{E_c - E_\nu}{kT}\right), \tag{3}$$

où N_ν et N_c sont les nombres de niveaux équivalents des deux bandes par centimètre cube.

Je suppose ici les masses de l'électron libre et du trou libre égales à la masse de l'électron au repos dans le vide. Dans ces conditions :

$$N_c = N_\nu = 2\left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}},$$

où *h* est la constante de Planck. A température ordinaire,

$$N_c = N_\nu = 2,5 \cdot 10^{19}\ \text{cm}^{-3}.$$

Je suppose maintenant le semi-conducteur éclairé et je me place dans le cas où les porteurs libres ont

une durée de vie très grande par rapport au temps de relaxation (intervalle de temps moyen entre deux chocs). Par suite des chocs avec le réseau, ces porteurs ont alors une répartition thermique d'énergie pendant la quasi-totalité de leur durée de vie [5] et l'on peut définir pour les électrons libres un niveau E_{fn} dit de quasi-Fermi et de même pour les trous libres un niveau de quasi-Fermi E_{fp} [6] (*fig.* 1 *b*).

Le niveau E_{fn} est défini simplement par la relation :

$$n = N_c \frac{1}{1 + \exp \frac{E - E_{fn}}{kT}}. \qquad (1b)$$

Soit δ l'écart énergétique entre ces deux niveaux Sa signification est la suivante :

Au point de vue conductibilité, tout se passe comme si l'on avait diminué de δ la grandeur énergétique de la bande interdite et substitué au corps éclairé un semi-conducteur en équilibre thermique suivant le schéma 1 *c*.

Question. — Pour un semi-conducteur éclairé, les niveaux de quasi-Fermi ont-ils pour seule propriété de définir la statistique des porteurs libres ? Peuvent-ils, au contraire, caractériser également certains des niveaux discrets situés entre les deux bandes ?

On peut obtenir la réponse en considérant, pour divers modèles, le mécanisme des échanges électroniques entre les différents niveaux et en constatant, *a posteriori*, si ces échanges ont les caractères des échanges thermiques. Les calculs ont été volontairement faits sur des modèles précis. Cela leur fait perdre un peu de généralité. Par contre, cela permet de faire les approximations avec beaucoup plus de certitude. Comme application numérique, je vais utiliser un semi-conducteur à 300° K et dont la largeur de la bande interdite est grande ($\sim 100\, kT$). Ce cas particulier est le plus intéressant, car c'est avec des corps possédant une grande énergie d'activation que les perturbations optiques sont relativement les plus fortes. De façon plus précise, je choisis une largeur de la bande interdite égale à celle du sulfure de cadmium ($E_v - E_c = 2,43$ eV) [7].

Le CdS réel peut naturellement être plus complexe que ces modèles très schématiques.

2. **Semi-conducteurs de type N pur.** — J'appelle ainsi un semi-conducteur possédant pour seuls niveaux supplémentaires des atomes donneurs. Soient E_d l'énergie d'un électron lié à un donneur (*fig.* 2) et N_d le nombre de donneurs par centimètre cube.

A. Équilibre thermique. — *a. Statistique des électrons.* — S'il y a n électrons libres, p trous, la neutralité du cristal impose que $n - p$ donneurs soient ionisés.

n et p sont définis par les formules (2) et (3) auxquelles on ajoute la formule liant n aux donneurs supposés peu ionisés :

$$n = \sqrt{N_c N_d} \exp - \frac{E_c - E_d}{2kT}. \qquad (4)$$

Application numérique :

$$E_c - E_v = 2,43 \text{ eV} = 95\, kT,$$

d'où

$$np = 5.10^{-3} \text{ cm}^{-6}.$$

Intrinsèque ($n = p$), ce corps serait parfaitement isolant. Je suppose ici $n = 10^8$ cm^{-3}. Cette valeur correspond, pour une mobilité

$$\mu_n = 100 \text{ cm}^2/\text{V.s.},$$

à une conductivité

$$\sigma_0 = 1,6.10^{-9}/\Omega.\text{cm}.$$

Une telle conductivité se rencontre avec le CdS. La valeur de n fixe celle de p :

$$p = 5.10^{-11} \text{ cm}^{-3}.$$

Il n'y a aucun trou libre. La donnée de n fixe également le niveau de Fermi

$$E_c - E_f = 26\, kT = 0,68 \text{ eV}.$$

Quant à la profondeur du niveau des impuretés, elle dépend de leur densité par la formule (4) (*voir* tabl. I).

Afin de me placer dans un cas typique, je choisis $N_d = 10^{18}$ cm^{-3}, soit une *forte* densité de donneurs.

Tableau I.

N_d (par cm^3).......	10^{18}	10^{16}	10^{14}
$E_c - E_d$ (en eV)....	1,28	1,16	1,04

b. Echanges électroniques entre les niveaux. — Les calculs précédents ne donnent aucun renseignement sur les échanges entre les niveaux. A l'équilibre thermique, ceux-ci se calculent assez facilement parce que, dans ce cas, on peut appliquer le principe de « l'équilibre détaillé » (en anglais : detailed balancing ») [8] que l'on peut formuler ici ainsi : Les transitions entre deux niveaux quelconques s'équilibrent exactement. J'appelle 1, 2, 3, les niveaux E_c, E_v, E_d. Je dois écrire :

$$1 \rightleftharpoons 2, \quad 2 \rightleftharpoons 3, \quad 3 \rightleftharpoons 1.$$

En tenant compte de $p \ll n \ll N_d$, j'obtiens :

$$S_v V np = N_v \nu_{v_1} \exp - \frac{E_c - E_v}{kT}, \qquad (5a)$$

$$N_v \nu_{v_2} \exp - \frac{E_d - E_v}{kT} = S_{dp} V p N_d, \qquad (5b)$$

$$N_d \nu_d \exp - \frac{E_c - E_d}{kT} = S_{dn} V n^2. \qquad (5c)$$

Avec les notations :

V, vitesse thermique des électrons et des trous ($\sim 10^7$ cm/s);

S_v, section efficace de capture des trous par les électrons;
S_{dp}, section efficace de capture des donneurs pour les trous;
S_{dn}, section efficace de capture des donneurs ionisés pour les électrons;
ν_{v_1}, ν_{v_2}, ν_d, fréquences caractérisant les probabilités d'ionisation

$$2 \to 1, \quad 2 \to 3 \quad \text{et} \quad 3 \to 1.$$

La formule (5 *a*) est la traduction cinétique de (3), donc :

$$S_v V N_c = \nu_{v_1}, \tag{6}$$

de même (5 *c*) traduit (4), donc :

$$S_{dn} V N_c = \nu_d, \tag{7}$$

de même (5 *b*) dérive de la relation d'équilibre entre les niveaux 2 et 3 qui s'écrit :

$$N_v n \exp - \frac{E_d - E_v}{kT} = p N_d, \tag{8}$$

d'où :

$$n S_{dp} V = \nu_{v_2}. \tag{9}$$

La relation (9) s'obtient d'ailleurs en faisant le produit membre à membre des trois équations (5). Ceci exprime que ces trois équations, pour les deux variables n et p sont compatibles.

Application. — La fréquence des diverses transitions est directement proportionnelle à leurs sections efficaces. Il serait donc important de les connaître avec précision. On verra toutefois que si l'on veut seulement classer les transitions suivant leur importance relative, le choix des sections de capture n'est pas critique. Les valeurs admises s'échelonnent entre 10^{-13} et 10^{-22} cm² [4].

Je choisis ici les valeurs

$$S_v = S_{dp} = S_{dn} = 4.10^{-19} \text{ cm}^2.$$

1° Ceci conduit pour le nombre de transitions par centimètre cube et par seconde aux valeurs :

$$1 \to 2 = 2.10^{-14},$$
$$2 \to 3 = 2.10^{-4},$$
$$3 \to 1 = 4.10^{4}.$$

Les échanges $1 \rightleftharpoons 3$ sont beaucoup plus fréquents que les autres, les échanges $1 \rightleftharpoons 2$ sont tout à fait négligeables, ceci restant vrai quelles que soient les sections de capture.

2° Les durées de vie des porteurs sont :

$$\tau_n = \frac{n}{1 \to 3} = 2,5.10^{3} \text{ s},$$

$$\tau_p = \frac{p}{2 \to 3} = 2,5.10^{-7} \text{ s}.$$

On voit ainsi que, s'il y a beaucoup moins de trous que d'électrons, c'est d'une part parce que les transitions à partir du niveau 2 sont peu nombreuses et, d'autre part, parce que la durée de vie des trous est beaucoup plus faible.

B. Équilibre en présence de lumière. — Il faut considérer le niveau auquel la lumière extrait les électrons. Ce peut être ici celui des donneurs ou le niveau de la bande fondamentale.

Pour le sulfure de cadmium, la longueur d'onde de transition entre les deux effets est $\lambda_m = 5100$ Å. La lumière bleue est absorbée principalement par le réseau tandis que la lumière rouge ionise seulement les impuretés.

Quel que soit le mode d'action de la lumière, le principe de l'équilibre détaillé n'est plus applicable. On doit écrire que chaque niveau est en équilibre global avec tous les autres, soit :

$$(1 \to 2) + (1 \to 3) = (2 \to 1) + (3 \to 1), \tag{10a}$$
$$(2 \to 3) + (2 \to 1) = (3 \to 2) + (1 \to 2), \tag{10b}$$
$$(3 \to 1) + (3 \to 2) = (1 \to 3) + (2 \to 3). \tag{10c}$$

Ces trois équations ne sont pas indépendantes, ce qui est normal puisqu'il n'y a que deux variables, n et p.

a. Ionisation optique des impuretés. — Soit f le nombre de transitions optiques $3 \to 1$ par centimètre cube et par seconde.

En supposant toujours $p \ll n \ll N_d$, le système (10) s'écrit explicitement en conservant seulement les deux premières équations :

$$\begin{aligned} S_v V n p + S_{dn} V n^2 &= S_v V N_c N_v \exp - \left(\frac{E_c - E_v}{kT}\right) \\ &\quad + S_{dn} V N_c N_d \exp - \left(\frac{E_c - E_d}{kT}\right) + f, \end{aligned} \tag{11a}$$

$$\begin{aligned} S_{dp} V n N_v \exp - \left(\frac{E_d - E_v}{kT}\right) &+ S_v V N_c N_v \\ \times \exp - \left(\frac{E_c - E_v}{kT}\right) &= S_{dp} V p N_d + S_v V n p. \end{aligned} \tag{11b}$$

Toutes les transitions ont la même expression littérale qu'à l'équilibre thermique à l'exception de la transition $3 \to 1$ qui contient un terme thermique et un terme optique.

On voit immédiatement que, dans les deux équations (11), les transitions entre 1 et 2 sont négligeables par rapport aux autres. On a, par suite, les deux équilibres particuliers :

$$1 \rightleftharpoons 3 \quad \text{et} \quad 2 \rightleftharpoons 3.$$

Les deux équilibres diffèrent par leur nature; le deuxième a la structure d'un équilibre thermique, car l'équation (11 *b*) se ramène à l'équation (8).

Je l'appelle équilibre quasi-thermique pour souligner que la population des niveaux et la fréquence des transitions sont différentes de celles de l'équilibre thermique véritable.

Le premier équilibre, au contraire, n'a pas les

caractères d'un équilibre thermique : je l'appelle équilibre optique.

L'équilibre optique (11 *a*) est responsable du dédoublement du niveau de Fermi et l'équilibre thermique (11 *b*) entraîne que le niveau de quasi-Fermi E_{fp} est valable à la fois pour les donneurs et pour les trous. Les deux niveaux E_{fn} et E_{fp} définissent donc complètement le semi-conducteur éclairé.

Application. — Je prends $f = 4.10^{12}$ photons absorbés par centimètre cube et par seconde, soit environ 10^{-6} W/cm³; les équations (11) simplifiées s'écrivent :

$$S_{dn} V n^2 = f, \qquad (11\,a')$$

$$n N_v \exp - \left(\frac{E_d - E_v}{kT}\right) = p N_d. \qquad (11\,b')$$

1° On a une loi quadratique pour n et pour p, le rapport $\frac{n}{p}$ reste inchangé. n et p sont multipliés par 10^4,

$$n = 10^{12}\ \text{cm}^{-3}, \qquad p = 5.10^{-7}\ \text{cm}^{-3}.$$

Même en présence de lumière rouge, il n'y a aucun trou.

2° Transitions (en/cm³.s.)

$$1 \to 3 \sim 3 \to 1 = 4.10^{12},$$
$$2 \to 3 \simeq 3 \to 2 = 2.$$

Naturellement, il n'y a plus équilibre entre 1 et 2, mais les transitions entre 1 et 2 sont négligeables par rapport aux autres.

$$1 \to 2 = 2.10^{-6},$$
$$2 \to 1 = 2.10^{-14}.$$

3° Durée de vie

$$\tau_n = \frac{n}{3 \to 1} = \frac{1}{S_{dn} V n} = 0{,}25\ \text{s},$$

$$\tau_p = \frac{p}{3 \to 2} = \frac{1}{S_{dp} V N_d} = 2{,}5.10^{-7}\ \text{s}.$$

La durée de vie des porteurs majoritaires a été divisée par 10^4, celle des porteurs minoritaires est inchangée.

4° Les deux niveaux de quasi-Fermi E_{fn} et E_{fp} sont symétriques par rapport à E_f. Leur écart δ vaut :

$$\delta = kT\,L\,10^8 = 0{,}48\ \text{eV},$$

chaque niveau est distant de 0,24 eV de E_f.

b. Ionisation optique de la bande fondamentale. — Je traite ce cas exactement comme le précédent. Je suppose toujours $p \ll n \ll N_d$. Les deux premières équations (10) s'écrivent :

$$S_v V np + S_{dn} V n^2 = f + S_v V N_c N_v \exp - \left(\frac{E_c - E_v}{kT}\right) + S_{dn} V N_c N_d \exp - \left(\frac{E_c - E_d}{kT}\right), \qquad (12\,a)$$

$$S_{dp} V n N_v \exp - \left(\frac{E_d - E_v}{kT}\right) + S_v V N_c N_v \times \exp - \left(\frac{E_c - E_v}{kT}\right) + f = S_{dp} V p N_d + S_v V np. \qquad (12\,b)$$

Les termes négligeables ne sont plus les mêmes que dans le cas précédent. En les supprimant, j'obtiens :

$$1 \to 3 = 2 \to 1,$$
$$2 \to 1 = 3 \to 2.$$

Deux niveaux quelconques ne sont plus en équilibre. L'équilibre est un équilibre global obtenu par une circulation

$$2 \to 1 \to 3 \to 2.$$

Les niveaux de quasi-Fermi E_{fn} et E_{fp} sont donc sans signification entre les deux bandes : ils définissent seulement les nombres d'électrons et de trous libres.

Application. — Je prends $f = 4.10^{12}$. Les équations (12) simplifiées s'écrivent :

$$S_{dn} V n^2 = f, \qquad (12\,a')$$

$$S_{dp} V p N_d = f. \qquad (12\,b')$$

1° On a une loi quadratique pour n et une loi linéaire pour p. $n = 10^{12}$, $p = 10^6$. La lumière bleue a multiplié le nombre des électrons libres par 10^4 et celui des trous par 2.10^{16}. Il y a maintenant des trous libres, cependant les électrons restent largement majoritaires.

2° Transitions par centimètre cube et par seconde :

$$1 \to 3 = 3 \to 2 = 2 \to 1 = 4.10^{12}.$$

Les autres transitions sont beaucoup moins fréquentes :

$$1 \to 2 = 2.10^6, \qquad 2 \to 3 = 2, \qquad 3 \to 1 = 4.10^4.$$

3° Durées de vie :

$$\tau_n = \frac{n}{2 \to 1} = \frac{1}{S_{dn} v n} = 0{,}25\ \text{s},$$

$$\tau_p = \frac{p}{2 \to 1} = \frac{1}{S_{dp} V N_d} = 2{,}5.10^{-7}\ \text{s}.$$

4° Les niveaux de quasi-Fermi ne sont plus symétriques par rapport à E_f (voir *fig.* 2 *c*) comme cela était le cas avec la lumière rouge. On a :

$$E_{fn} - E_f = kT\,L\,10^4 = 0{,}24\ \text{eV},$$
$$E_f - E_{fp} = kT\,L\,2.10^{16} = 0{,}98\ \text{eV}.$$

Le niveau de quasi-Fermi des trous est passé largement au-dessous du niveau des donneurs

$$\delta = E_{fn} - E_{fp} = 1{,}22\ \text{eV}.$$

Tout se passe comme si l'on avait réduit la largeur de bande de moitié.

c. Ionisation optique simultanée des impuretés et de la bande fondamentale. — Soit une lumière complexe provoquant f_1 transitions $3 \to 1$ et f_2 transitions $2 \to 1$. En vertu du caractère additif des relations (10), on voit que les deux processus se superposent. On obtient ainsi :

$$1 \to 3 = (2 \to 1) + (3 \to 1), \qquad 2 \to 1 = 3 \to 2.$$

Soit :

$$S_{dn} V n^2 = f_1 + f_2, \tag{13 a}$$

$$S_{dp} V p N_d = f_2; \tag{13 b}$$

n et p dépendent maintenant de paramètres différents. Ceci montre que les expériences sont plus faciles à interpréter en lumière monochromatique

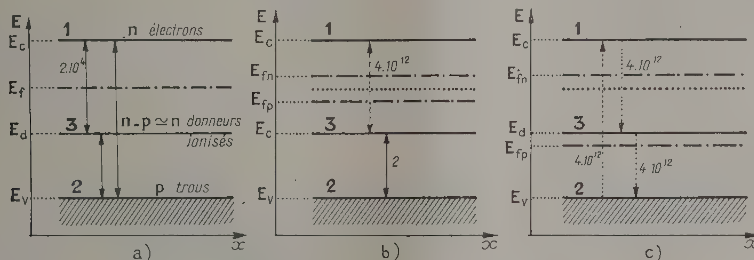


Fig. 2 *a*. — Schéma énergétique d'un semi-conducteur de type *N* pur en équilibre thermique.

Fig. 2 *b*. — Semi-conducteur de type *N* pur éclairé par une lumière qui ionise les donneurs.

Fig. 2 *c*. — Semi-conducteur de type *N* pur éclairé par une lumière absorbée par le réseau fondamental.

ou du moins avec une lumière dont les composantes ont le même mode d'action.

Cependant si l'on se borne à l'étude de la photoconductibilité qui ne fait intervenir pratiquement que les porteurs majoritaires, on n'est pas, pour ce modèle au moins, gêné par la composition de la lumière, les diverses radiations ayant un effet additif.

D'autre part, comme dans le cas *b*, les niveaux de quasi-Fermi n'ont pas, dans ce cas, de signification statistique à l'intérieur de la bande interdite.

3. Semi-conducteur contenant des impuretés de deux types différents.

— On a souligné fréquemment au cours des dernières années, la nécessité de considérer la présence simultanée d'impuretés de deux types différents, donneurs et accepteurs. Un corps de type N peut aussi contenir des défauts du réseau (trappes) conduisant à des niveaux d'énergie situés près de la bande fondamentale au-dessous du niveau des donneurs et qui se comportent également comme des accepteurs.

L'importance de ces accepteurs vient de ce que même lorsqu'ils sont beaucoup moins nombreux que les donneurs, leur introduction modifie complètement l'équilibre électronique du semi-conducteur.

Soient N_d centres donneurs et N_a centres accepteurs par centimètre cube. Je suppose $N_d \gg N_a$.

Soient E_d et E_a les énergies d'un électron lié à l'un ou l'autre de ces centres. Je me place dans le cas habituel $E_a < E_d$.

A. Équilibre thermique. — *a. Statistique des électrons.* — L'introduction des accepteurs a pour effet d'ioniser positivement N_a centres donneurs, au profit des accepteurs et, par suite, de faire descendre le niveau de Fermi (*fig.* 3). Les formules (2) et (3) restent valables. La formule (4) doit maintenant être remplacée par la formule :

$$n N_a = N_d N_c \exp - \frac{E_c - E_d}{kT}. \tag{14}$$

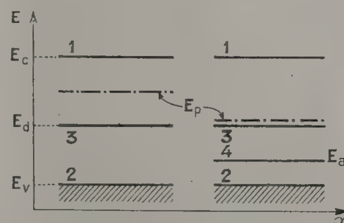


Fig. 3. — Abaissement du niveau de Fermi par addition de centres accepteurs.

Application. — A titre de comparaison, je garde le même nombre d'électrons libres que dans le cas 2 A ($n = 10^8$ cm^{-3}), ceci oblige à remonter le niveau E_d dont la position dépend du rapport $\frac{N_d}{N_a}$ par la formule (14). Le tableau II donne les valeurs de $E_c - E_d$ lorsque

$$n = 10^8 \text{ cm}^{-3}.$$

Quant à l'énergie E_a du niveau des accepteurs elle n'est pas déterminée.

Je choisis

$$N_d = 10^{18}, \qquad N_a = 10^{16}, \qquad \text{d'où} \qquad E_c - E_d = 0{,}80 \text{ eV}.$$

TABLEAU II.

$\frac{N_d}{N_a}$	10	100	1 000	10 000
$E_c - E_d$ (en eV)	0,74	0,80	0,86	0,92
$E_f - E_d$ (en eV)	0,06	0,12	0,18	0,24

J'ai dû remonter de 0,48 eV l'énergie des donneurs par rapport au cas 2 A.

Soit l le nombre d'accepteurs neutres (par cm³) ($l \ll N_a$) et soit

$$E_a - E_v = 0,52 \text{ eV} = 20\,kT.$$

J'obtiens les valeurs

$$p = 5.10^{-11} \text{ cm}^{-3} \quad \text{et} \quad l = 8.10^{-6} \text{ cm}^{-3};$$

il n'y a pas de trous libres ni d'accepteurs neutres.

b. Échanges électroniques entre les niveaux.—J'appelle 1, 2, 3, 4 les niveaux d'énergie E_c, E_v, E_d, E_a. L'équilibre détaillé se réduit à cinq relations en supposant que les niveaux 3 et 4 sont *vraiment* discrets et que, par suite, il n'y a pas d'échanges entre eux.

Soient S_{an} la section de capture d'un accepteur neutre pour un électron et S_{ap} la section de capture pour un trou d'un accepteur ionisé négativement.

Je sais que

$$p \ll l \ll n \ll N_a \ll N_d.$$

Il y a donc N_a donneurs ionisés et les cinq équations d'équilibre ne comprennent que trois variables, n, l, p.

On a :

$$1 \rightleftharpoons 2 \quad S_v V n p = S_v V N_c N_v \exp - \frac{E_c - E_v}{kT}, \qquad (15a)$$

$$3 \rightleftharpoons 1 \quad S_{dn} V N_d N_c \exp - \frac{E_c - E_d}{kT} = S_{dn} V n N_a, \qquad (15b)$$

$$1 \rightleftharpoons 4 \quad S_{an} V n l = S_{an} V N_a N_c \exp - \frac{E_c - E_a}{kT}, \qquad (15c)$$

$$2 \rightleftharpoons 3 \quad S_{dp} V N_v N_a \exp - \frac{E_d - E_v}{kT} = S_{dp} V p N_d, \qquad (15d)$$

$$4 \rightleftharpoons 2 \quad S_{ap} V N_a p = S_{ap} V l N_v \exp - \frac{E_a - E_v}{kT}. \qquad (15e)$$

On vérifie facilement qu'il y a bien double compatibilité entre ces équations.

Application. — Je choisis des sections de capture égales aux précédentes :

$$S_{an} = S_{ap} = 4.10^{-19} \text{ cm}^2.$$

1° J'obtiens pour les transitions par centimètre cube et par seconde

$$1 \to 2 = 2.10^{-14}, \qquad 3 \to 1 = 4.10^{12},$$
$$1 \to 4 = 3,2.10^{-9}, \qquad 2 \to 3 = 2.10^{-4}, \qquad 4 \to 2 = 2.10^{-6}.$$

Un choix différent des sections de capture n'aurait pas changé l'allure générale du résultat : il y a une transition prépondérante $3 \to 1$, deux transitions négligeables ($1 \to 2$ et $1 \to 4$) et deux transitions presque négligeables ($2 \to 3$ et $4 \to 2$).

2° Durées de vie :

$$\tau_n = \frac{1}{S_{dn} V N_a} = 2,5.10^{-5} \text{ s},$$

$$\tau_p = \frac{1}{S_{dp} V N_d} = 2,5.10^{-7} \text{ s}.$$

B. ÉQUILIBRE EN PRÉSENCE DE LUMIÈRE. — Je dois écrire l'équilibre global, soit :

$$(1 \to 2) + (1 \to 3) + (1 \to 4)$$
$$= (2 \to 1) + (3 \to 1) + (4 \to 1), \qquad (16a)$$
$$(2 \to 1) + (2 \to 3) + (2 \to 4)$$
$$= (1 \to 2) + (3 \to 2) + (4 \to 2), \qquad (16b)$$
$$(3 \to 1) + (3 \to 2) = (1 \to 3) + (2 \to 3), \qquad (16c)$$
$$(4 \to 1) + (4 \to 2) = (1 \to 4) + (2 \to 4). \qquad (16d)$$

a. Ionisation optique des impuretés. — Les différents termes des équations (16) sont littéralement les mêmes que ceux des équations (15). Seul le terme ($3 \to 1$) est modifié et comprend maintenant l'ionisation optique.

Je pose

$$(3 \to 1)_R = \alpha (3 \to 1)_T,$$

où les lettres T et R correspondent aux cas de l'équilibre thermique et de l'illumination ionisant les impuretés (lumière rouge pour CdS). On a $\alpha > 1$.

En examinant chacun des termes, comme je l'ai fait au paragraphe 2 B, *a*, on voit sans peine que :

1° L'équation (16 *a*) se réduit à :

$$1 \to 3 = (3 \to 1)_R.$$

Les niveaux 1 et 3 sont donc en équilibre optique.

2° Quelle que soit la grandeur relative des transitions

$$(2 \to 3) \text{ et } (2 \to 4),$$

l'équation (16 *b*) se dédouble en :

$$2 \rightleftharpoons 3 \quad \text{et} \quad 2 \rightleftharpoons 4.$$

Les niveaux 2, 3 et 4 sont donc en équilibre quasi-thermique.

3° Donc, comme dans le cas N pur 2 B, *a*, la statistique du corps éclairé par une lumière ionisant les impuretés est entièrement définie par les deux niveaux E_{fn} et E_{fp}. En supposant toujours $p \ll n \ll N_d$, le nombre de donneurs ionisés positivement reste égal à N_a. Par suite de l'équilibre $2 \rightleftharpoons 3$, p conserve aussi la même valeur qu'à l'obscurité et le niveau de quasi-Fermi E_{fp} reste confondu avec E_f.

Application. — L'équation (16 *a*) simplifiée s'écrit :

$$S_{dn} V n N_a = (3 \to 1)_T + f = (3 \to 1)_R \qquad (16a')$$

1° n est une fonction linéaire de f tandis que p reste constant, c'est-à-dire nul en pratique.

2° On a vu que $(3 \to 1)_T = 4.10^{12}$. Je dois prendre une valeur de f plus importante que dans le cas 2 B, *a*, pour que n augmente sensiblement.

Je choisis

$$f = 4.10^{14}, \quad \text{d'où} \quad \alpha = 100 \quad \text{et} \quad n = 10^{10}\ \text{cm}^{-3}.$$

3° Transitions par centimètre cube et par seconde

$$3 \to 1 = 1 \to 3 = 4.10^{14}.$$

Les autres transitions sont celles de l'équilibre thermique (entre 2, 3 et 4) ou des transitions négligeables (entre 1 et 2 ou 4).

4° Durées de vie : les mêmes qu'à l'obscurité (conséquence de la loi linéaire).

5° Niveaux de quasi-Fermi :

$$E_{fn} - E_f = kTL\alpha = 0,12\ \text{eV}.$$
$$E_{fp} = E_f.$$

b. Ionisation optique du réseau. — De même que, dans le cas 2 B, *c*, j'ai pu superposer les effets de deux lumières ayant des modes d'action différents en raison du caractère additif des transitions, de même ici je peux séparer l'effet des transitions thermiques et celui des transitions optiques.

Le système (16) se réduit alors, en supprimant les termes négligeables, à :

$$1 \to 3 = (2 \to 1)_B + (3 \to 1)_T, \qquad (16a')$$
$$(2 \to 1)_B = (3 \to 2), \qquad (16b')$$
$$(4 \to 2) = (2 \to 4), \qquad (16d')$$

où la lettre B caractérise l'ionisation optique du réseau (lumière bleue pour CdS).

1° Suivant l'importance de $f = (2 \to 1)_B$, les niveaux 3 et 1 sont ou ne sont pas en équilibre thermique.

2° Même lorsque $f \ll (3 \to 1)_T$, je peux toujours considérer l'action de la lumière sous la forme d'une perturbation du type :

$$2 \to 1 = (1 \to 3) - (3 \to 1)_T = 3 \to 2 = f.$$

3° On remarque que le niveau 4 reste hors de ce circuit. Ceci est lié à l'inégalité $1 \to 4 \ll 1 \to 3$ et cette inégalité elle-même est due principalement à la profondeur relative des niveaux 3 et 4 ($E_d - E_a \gg kT$). D'autre part, comme $2 \to 4 > 1 \to 4$ le niveau 4 a surtout des échanges avec le niveau 2; ces deux niveaux sont, par suite, à peu près en équilibre quasi-thermique.

4° La signification statistique des niveaux de quasi-Fermi est la suivante : E_{fn} ne peut caractériser que les électrons libres. Le taux d'ionisation des donneurs n'a pas varié et reste donc déterminé par l'ancien niveau de Fermi E_f. Le niveau E_{fp} est valable seulement pour les trous et pour les accepteurs. Il a donc une portée plus restreinte que dans le cas 3 B, *a*.

Application. — Les équations (16) simplifiées s'écrivent explicitement :

$$S_{dn} V n N_a = (3 \to 1)_T + f, \qquad (16a'')$$
$$S_{dp} V p N_d = f, \qquad (16b'')$$

dès que $f \gg (3 \to 1)_T$, n et p varient linéairement avec f et l'on a :

$$\frac{n}{p} = \frac{S_{dp} N_d}{S_{dn} N_a},$$

d'autre part le rapport $\frac{p}{l}$ reste le même qu'à l'obscurité (dans la mesure où il y a équilibre quasi-thermique). Avec $f = 4.10^{14}/\text{cm}^{-3}.\text{s.}$, j'obtiens :

1° $n = 10^{10}\ \text{cm}^{-3}$, $p = 10^{8}\ \text{cm}^{-3}$, $l = 1,6.10^{13}\ \text{cm}^{-3}$;

2° Transitions par centimètre cube et par seconde :

$$2 \to 1 = 1 \to 3 = 3 \to 2 = 4.10^{14},$$
$$1 \to 2 = 4.10^{6}, \text{ négligeable},$$
$$4 \to 1 = 3,2.10^{-9}, \text{ négligeable},$$
$$1 \to 4 = 6,4.10^{11},$$
$$2 \to 4 \simeq 4 \to 2 = 4.10^{12},$$
$$3 \to 1 = 4.10^{12},$$
$$2 \to 3 = 2.10^{-4}, \text{ négligeable}.$$

On voit que $1 \to 4$ est 600 fois plus faible que $1 \to 3$. (La circulation est donc bien essentiellement $2 \to 1 \to 3 \to 2$.)

D'autre part, les transitions optiques ont favorisé les vacances dans les niveaux 2 et 4 et permis ainsi des échanges importants entre ces niveaux. Cependant $1 \to 4$ n'est pas négligeable par rapport à $2 \to 4$ et l'équilibre quasi-thermique n'est qu'approximatif. Un calcul plus complet conduit à diminuer l d'environ 15 pour 100.

3° Durées de vie : les mêmes qu'à l'obscurité (conséquence de la loi linéaire).

4° Niveau de quasi Fermi :

$$E_{fn} - E_f = kTL\,100 = 0,12\ \text{eV},$$
$$E_f - E_{fp} = kTL\,2.10^{18} = 1,10\ \text{eV};$$

d'où :

$$E_{fn} - E_{fp} = 1,22\ \text{eV}.$$

On trouve que

$$E_{fp} - E_a = 0,13\ \text{eV}.$$

Bien que le niveau des accepteurs soit maintenant rapproché de E_{fp}, la perturbation par rapport à l'équilibre quasi thermique reste faible pour ceux-ci.

c. Ionisation optique mixte. — Elle se traite comme le cas 2 B, *c* et conduit aux mêmes conclusions :

1° Il y a une simple superposition des effets;

2° La signification statistique des niveaux E_{fn} et E_{fp} reste celle du cas où l'équilibre est le plus perturbé (3 B, *b*).

D'autre part, la photoconductibilité ne fait intervenir pratiquement que les porteurs majoritaires, ici les électrons libres. *Pour ceux-ci, il est impossible*, dans le cas 3 B, comme dans le cas 2 B, *de distinguer l'action de la lumière rouge de celle de la lumière bleue* : pour un nombre égal de tran-

sitions optiques, on trouve le même nombre d'électrons libres n et la même constante de temps τ_n.

Cela tient au fait que l'électron, lorsqu'il se recombine, effectue, quelle que soit la lumière, *la transition* $1 \rightarrow 3$ *qui apparaît ainsi comme la transition régulatrice permanente des porteurs majoritaires.*

Ce fait est important. En effet, des expériences ont été entreprises [9] sur le sulfure de plomb pour voir si l'on pourrait obtenir des renseignements sur le mode d'action de la lumière par des mesures de constante de temps de la photoconductibilité en fonction de la longueur d'onde ($0,8\ \mu \leq \lambda < 3,4\ \mu$). On a trouvé une constante de temps indépendante de λ. Ce résultat s'explique bien ici : il s'agit probablement de transitions optiques de bande à bande mais même dans le cas où certaines des longueurs d'onde auraient provoqué une ionisation des impuretés, la constante de temps aurait pu rester la même.

Autre application numérique. — J'ai traité numériquement le cas 3 en relevant le niveau E_d des donneurs par rapport au cas 2. Il est intéressant de calculer les modèles 3 avec la profondeur initiale des donneurs, soit $E_c - E_d = 1,28$ eV, toutes les autres grandeurs étant inchangées.

A l'équilibre thermique, 1 pour 100 des donneurs est ionisé, d'où

$$E_f - E_d = 0,12 \text{ eV}. \qquad \text{d'où} \qquad E_c - E_f = 1,16 \text{ eV}.$$

Le niveau de Fermi se trouve à peu près au milieu de la bande interdite. Le corps semble intrinsèque. Sa conductibilité est pratiquement nulle : il n'y a pas un électron ni un trou par centimètre cube.

Je suppose maintenant ioniser avec de la lumière rouge ($f = 4.10^{14}/\text{cm}^3.\text{s.}$), je trouve encore :

$$S_{dn} V n N_a = f, \qquad \text{d'où} \qquad n = 10^{10} \text{ cm}^{-3};$$

p n'a pas varié, $p \simeq 0$.

Les résultats sont identiques à ceux du cas 3 B, a : ni le nombre des porteurs, ni la fréquence des diverses transitions, ni les durées de vie, ni la position des niveaux de quasi-Fermi n'ont changé.

Lorsque j'ionise par la lumière bleue, je trouve de même des résultats identiques à ceux du cas 3 B, b.

Cela montre que, lorsque la lumière est assez intense pour que les transitions optiques l'emportent sur les transitions thermiques, la position du niveau de Fermi à l'obscurité n'intervient plus du tout dans les calculs de l'équilibre en présence de lumière.

Ce qui intervient, on le voit, c'est la structure des niveaux (accepteurs, donneurs), leur nombre absolu et relatif et leur aptitude aux transitions (sections efficaces).

4. **Semi-conducteur de type N comportant des donneurs, des accepteurs et des trappes.** — Par rapport au cas 3, l'introduction de trappes peu profondes ne modifie pratiquement pas la position du niveau de Fermi. Celui-ci est déterminé par le fait qu'il y a encore N_a donneurs ionisés (au profit des accepteurs).

A. Équilibre thermique. — Je conserve les notations et les valeurs numériques du cas 3. J'appelle 5 le niveau des trappes, N_t leur densité, S_{tn} et S_{tp} leurs sections de capture, E_t l'énergie d'un électron dans une trappe (*fig.* 4).

Je fais l'hypothèse suivante : même si les trappes n'ont pas toutes la même profondeur énergétique, elles constituent cependant des niveaux discrets dont l'ensemble n'a pas les propriétés d'une bande de conduction. Je crois cette hypothèse vraisemblable en faisant remarquer toutefois que certains auteurs ont cru devoir l'abandonner, Broser et Warminsky par exemple [1].

Dans ces conditions, il n'y a aucun échange entre

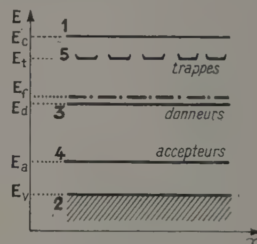


Fig. 4. — Semi-conducteurs de type N possédant des donneurs, des accepteurs, et des trappes.

les niveaux 3, 4 et 5 et l'équilibre détaillé s'obtient en ajoutant aux cinq équations (15) les deux égalités :

$$5 \rightleftharpoons 1 \qquad \text{et} \qquad 2 \rightleftharpoons 5.$$

Soit n_t le nombre d'électrons dans les trappes. Je suppose $n_t \ll N_t$, j'obtiens :

$$S_{tn} V n_t N_c \exp - \left(\frac{E_c - E_t}{kT} \right) = S_{tn} V n N_t. \quad (15f)$$

$$S_{tp} V N_v N_t \exp - \left(\frac{E_t - E_v}{kT} \right) = S_{tp} V n_t p. \quad (15g)$$

Application numérique. — Je choisis des sections de capture égales aux précédentes

$$S_{tn} = S_{tp} = 4.10^{-19} \text{ cm}^2.$$

Soient

$$N_t = 10^{16} \text{ cm}^{-3}, \qquad E_c - E_t = 0,5 \text{ eV}.$$

J'en déduis :

1° $n_t = 1,6.10^{13}$ cm^{-3};

2° Transitions par centimètre cube et par seconde :

$$5 \rightarrow 1 = 4.10^{12},$$
$$2 \rightarrow 5 = 3,2.10^{9}.$$

Les autres transitions sont les mêmes que dans le cas 3 A.

Ainsi ($2 \rightarrow 5$) est négligeable tandis que, pour les sections de capture choisies, $5 \rightarrow 1$ est aussi important que $3 \rightarrow 1$.

On peut remarquer que, dans la mesure où la position du niveau de Fermi est indépendante de la profondeur énergétique des trappes ($E_c - E_t$), le nombre de transitions entre les trappes et la bande de conduction ($5 \rightarrow 1$) ne dépend pas non plus de cette profondeur.

Par rapport au cas 3, on a doublé la fréquence des transitions vers le niveau 1

$$(5 \rightarrow 1) + (3 \rightarrow 1) = 2(3 \rightarrow 1),$$

n étant resté le même (10^8 cm^{-3}), la durée de vie des électrons est divisée par 2

$$\tau_n = 1{,}25 \, . \, 10^{-5} \text{s}.$$

B. Équilibre en présence de lumière. — En supposant toujours interdites les transitions entre 3, 4 et 5, l'équilibre global s'écrit :

$$(1 \rightarrow 2, 3, 4, 5) = (2, 3, 4, 5 \rightarrow 1), \qquad (16a)$$
$$(2 \rightarrow 1, 3, 4, 5) = (1, 3, 4, 5 \rightarrow 2), \qquad (16b)$$
$$(3 \rightarrow 1, 2) = (1, 2 \rightarrow 3), \qquad (16c)$$
$$(4 \rightarrow 1, 2) = (1, 2 \rightarrow 4), \qquad (16d)$$
$$(5 \rightarrow 1, 2) = (1, 2 \rightarrow 5). \qquad (16e)$$

a. Effet d'une lumière ionisant les impuretés. — Je suppose pour simplifier que la lumière utilisée est sans action sur les trappes occupées par un électron. Chacune des transitions a la même expression littérale que dans les formules (15), à l'exception de la transition ($3 \rightarrow 1$) qui comprend l'ionisation optique f.

En raisonnant comme dans le cas 3 B, *a*, on constate que :

1° $1 \rightarrow 3 = (3 \rightarrow 1)_R$. Les niveaux 1 et 3 sont en équilibre optique.

2° $3 \rightleftharpoons 2$, $4 \rightleftharpoons 2$, $5 \rightleftharpoons 1$, ces trois équilibres étant quasi-thermiques.

3° Par suite, l'équilibre du corps éclairé est parfaitement défini par les deux niveaux de quasi-Fermi E_{fn} et E_{fp}, les trappes sont liées à E_{fn}, les donneurs et les accepteurs à E_{fp}.

Application numérique. — Je prends $f = 4 \, . \, 10^{14}$ comme dans le cas 3 B.

Les équations s'écrivent :

$$S_{dn} V n N_a = f, \qquad (16a')$$
$$n N_t = n_t N_c \exp - \left(\frac{E_c - E_t}{kT} \right). \qquad (16e')$$

1° On voit que n est déterminé par la même formule qu'en l'absence de trappes (cas 3 B, *a*) et que le rapport $\frac{n}{n_t}$ est le même qu'à l'obscurité.

On a donc

$$n = 10^{10} \text{ cm}^{-3} \quad \text{et} \quad n_t = 1{,}6 \, . \, 10^{15} \text{ cm}^{-3}.$$

2° *Transitions.* — Ce sont les mêmes que dans le cas 3 B, *a*, avec en plus

$$5 \rightarrow 1 = 3 \rightarrow 1 = 4 \, . \, 10^{14}/\text{cm}^3.\text{s}.$$

et $5 \rightarrow 2$ négligeable ($3{,}2 \, . \, 10^{-7}$/cm^3.s.).

3° Durée de vie :

$$\tau_n = \frac{n}{(3 \rightarrow 1) + (5 \rightarrow 1)} = 1{,}25 \, . \, 10^{-5} \text{ s}, \qquad \tau_p = 2{,}5 \, . \, 10^{-7} \text{ s}.$$

La durée de vie des électrons est la même qu'à l'obscurité. Elle est divisée par 2, par rapport au cas sans trappe.

La constante de temps observée, c'est-à-dire le paramètre qui gouverne la variation de n quand on supprime la lumière, ne se calcule plus aussi simplement qu'en l'absence de trappes. Ce calcul fera l'objet d'un autre travail.

b. Ionisation optique de la bande fondamentale. — Je suppose qu'il n'y a pas de transitions optiques $2 \rightarrow 5$ ou que celles-ci sont négligeables.

Je raisonne exactement comme dans le cas 3 B, *b*. J'aboutis au résultat suivant : l'équilibre global des niveaux 1, 2, 3 et 4 est exactement le même que sans trappes. En plus, le niveau (5) (trappes) est en équilibre quasi-thermique avec la bande de conduction. Autrement dit on a la superposition d'un équilibre thermique et d'une perturbation optique circulaire $2 \rightarrow 1 \rightarrow 3 \rightarrow 2$.

Cette perturbation néglige complètement les niveaux 4 et 5, cela tient à ce que les transitions $1 \rightarrow 4$ d'une part et $5 \rightarrow 2$ d'autre part sont faibles par rapport à $1 \rightarrow 3$.

Application numérique. — Pour $f = 4 \, . \, 10^{14}$/cm^3.s., on a les mêmes valeurs que dans le cas 3 B, *b* (mêmes concentrations électroniques, même nombre de transitions); de plus

$$n_t = 1{,}6 \, . \, 10^{15} \text{ cm}^{-3} \quad \text{et} \quad 5 \rightarrow 2 = 6{,}4 \, . \, 10^{11}/\text{cm}^3.\text{s}.$$

En ce qui concerne les porteurs majoritaires, c'est-à-dire les électrons, rien, ici encore, ne permet de distinguer le cas de la lumière rouge, de celui de la lumière bleue.

5. **Conclusions.** — A. Signification statistique des niveaux de quasi-Fermi. — On peut tirer des trois modèles étudiés les conséquences plus générales suivantes :

1° Il existe au moins deux façons d'arriver à un régime permanent lorsqu'on illumine un semi-conducteur. Dans le premier processus, qu'on peut appeler « l'aller et retour » chacune des transitions électroniques importantes est pratiquement équilibrée par une transition opposée. Dans le deuxième, cet équilibre des transitions deux à deux ne peut se réaliser et le régime permanent s'établit grâce à une « circulation » des électrons suivant un certain cycle de niveaux énergétiques. Ces deux mécanismes sont des cas extrêmes et le régime permanent est en général obtenu par leur superposition.

Dans ce travail, on a vu que le mécanisme de

l'aller et retour est prépondérant lorsque la lumière ionise uniquement des impuretés d'un seul type. Cela tient à la structure particulière des modèles choisis. Cette particularité apparaît bien si l'on met en opposition un modèle où, pour la même action de la lumière, le régime permanent est obtenu par une circulation. Voici les bases d'un tel modèle : d'une part le cycle est fermé grâce à une transition thermique ce qui suppose que les niveaux des centres d'impuretés sont situés près de la bande fondamentale; d'autre part, les électrons, amenés par la lumière dans la bande de conduction, sont moins sollicités par les impuretés dont ils sont issus que par d'autres centres telles que des trappes nombreuses, profondes et à forte section de capture.

2° La valeur statistique des deux niveaux de quasi-Fermi est bien différente suivant que l'on est en présence de l'un ou l'autre des deux mécanismes.

Ainsi, lorsque le mécanisme de l'aller et retour est prépondérant pour des transitions optiques entre un niveau discret et une bande de conduction, il y a équilibre direct, optique, entre ces deux niveaux, même s'il exite des niveaux intermédiaires, trappes par exemple, à condition que ces derniers ne soient pas élargis en une bande dans laquelle les électrons auraient une certaine mobilité.

Chacun des niveaux énergétiques est en équilibre quasi-thermique avec l'une ou l'autre des deux bandes. La probabilité d'occupation des différents niveaux peut donc être entièrement définie à l'aide de *deux* niveaux de quasi-Fermi seulement, les niveaux E_{fn} et E_{fp}. Par exemple dans le cas d'un spécimen de type N et d'une lumière ionisant les donneurs, leur niveau et les niveaux inférieurs sont régis par E_{fp} tandis que les niveaux supérieurs sont régis par E_{fn}. En particulier, dans le cas 4 B, *a* traité en dernier, le niveau 5 (trappes peu profondes) est régi par le niveau de quasi-Fermi E_{fn}, même si l'intensité de la lumière est suffisante pour que E_{fn} soit situé au-dessus de 5 (à condition cependant que la lumière utilisée soit sans action sur ce niveau)

3° Lorsque les transitions sont dues à l'absorption de lumière par le réseau fondamental, les transitions optiques sont des transitions de bande à bande et il n'y a plus équilibre direct, optique, entre les deux bandes dès qu'il existe des niveaux intermédiaires

La recombinaison est alors essentiellement un processus du 2ᵉ ordre du type $1 \rightarrow 3 \rightarrow 2$.

Si des niveaux intermédiaires se trouvent être situés entre les deux niveaux de quasi-Fermi E_{fn} et E_{fp}, la recombinaison la plus probable se fait par l'intermédiaire de l'un ou de plusieurs de ces niveaux et, par suite, les niveaux extérieurs à l'intervalle E_{fn}, E_{fp} sont en équilibre quasi-thermique avec l'une des deux bandes (c'est le cas des spécimens de type N avec présence d'un petit nombre d'impuretés P et éventuellement de trappes, 3 B, *b* et 4 B, *b*).

S'il n'existe pas de niveaux dans l'intervalle E_{fn}, E_{fp}, la recombinaison emprunte certains des autres niveaux et ceux-ci ne participent plus à aucun équilibre quasi thermique (c'est le cas N pur 2 B, *b*).

Autrement dit, les niveaux extérieurs à l'intervalle E_{fn}, E_{fp} sont d'autant plus en équilibre avec une des bandes que les niveaux intérieurs ont plus de poids.

Ainsi cette étude montre de façon sûre dans quelle limite certaines équations de l'équilibre thermique peuvent être appliquées à l'équilibre optique. Elle prouve en particulier que la situation d'un niveau par rapport aux niveaux de quasi-Fermi n'est pas un critère absolu permettant de savoir si le niveau considéré est en équilibre avec une des deux bandes. Elle indique enfin que dans les cas où l'on ionise optiquement des impuretés, on peut souvent calculer l'équilibre à l'aide d'un choix judicieux de certaines des équations de l'équilibre détaillé.

B. Photoconductibilité. — En étudiant la signification statistique des niveaux, on a en plus trouvé sur divers modèles simples les lois de variation des porteurs de courant avec la lumière. On a obtenu les lois suivantes : invariance, loi linéaire, loi quadratique.

Les trois modèles ont été construits sans trappes profondes et avec une *forte densité* d'impuretés. La conséquence de cette forte densité a été la suivante : pour les porteurs majoritaires, les deux modes d'actions de la lumière sont identiques. En particulier, pour le CdS de type N fort, la photoconductibilité doit avoir les mêmes caractères, que la lumière soit bleue ou rouge, ce qui semble conforme à l'expérience [10].

Ces modèles à forte densité d'un type d'impureté n'épuisent pas la réalité expérimentale qui, dans le cas de CdS, se révèle riche. On peut considérer également, comme Rose, des modèles complexes (répartition continue des trappes, diversité des sections de capture) qui permettent de prévoir des comportements singuliers échappant aux lois citées ci-dessus.

Manuscrit reçu le 22 février 1954.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Broser J. et Warminsky R. — *Ann. Physik*, 1950, **7**, (6), p. 289-311.
[2] Shockley W. et Read W. T. Jr. — *Phys. Rev.*, 1952, **87**, n° 5, 835-842.
[3] Rose A. — *R. C. A. Rev.*, 1951, **12**, 362.
[4] Rose A. — *R. C. A. Eng. Memor. P. E. M.*, 303, 1953.
[5] Mott et Gurney. — Electronic Processes in ionic crystals, Oxford, Clarendon Press, 1940, p. 189.
[6] James. — *Science*, 1949, **110**, 254-256.
[7] Frerichs. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1869.
[8] Bridgman P. W. — *Phys. Rev.*, 1928, **31**, 101-102.
[9] T. R. E. — Memor. L. 3-42 *V. R.*
[10] Smith R. W. — *R. C. A. Rev.*, 1951, **12**, 350.

LE NUCLÉIDE ^{19}Ne ET LE ft DES NOYAUX MIROIRS $Z = N - 1$

Par M. E. NAHMIAS,

Collège de France, Physique et Chimie nucléaires.

Sommaire. — On a vérifié la période du ^{19}Ne qui est de 19 ± 1 s. Avec $E^{\beta}_{\max} = 2{,}3$ MeV, on trouve $\log ft = 3{,}30$ qui s'explique par une inversion dans la configuration nucléaire.

Les noyaux miroirs de ce type actuellement connus sont au nombre de 16, du ^{11}C au ^{41}Sc. Ils sont radioactifs β^+. Ils ont des nombres de masse de la forme $2Z - 1$. Leurs périodes radioactives s'échelonnent, en décroissant régulièrement, de 20 mm pour le ^{11}C à 0,9 s pour le ^{41}Sc. L'énergie maximum de leur spectre β^+ croît, au contraire, de 0,92 MeV pour le ^{11}C à 5,3 MeV pour le ^{41}Sc. Ils appartiennent presque tous aux transitions permises et favorisées (di = 0, non). Leurs ft se groupent autour de la valeur moyenne 3 500 avec $\pm$ 500.

Deux exceptions existent : le ^{13}N dont le ft dépasse 5 500 et le ^{19}Ne dont le ft est voisin de 2 000. Dans le premier cas, la période est assez longue proche de 10 mn facile à mesurer et permettant également une bonne évaluation de l'énergie maximum de son spectre β^+. Il ne semble pas que les résultats expérimentaux puissent dans ce cas être mis en doute [1]. Dans le cas du ^{19}Ne, le problème est plus difficile du fait de la période assez courte, voisine de 20 s. Bien que les recherches récentes [2] sur ce nucléide aient confirmé la période, l'énergie et le ft, il nous a semblé intéressant d'étudier à nouveau ce nucléide.

Du fluor sous forme de FLi irradié par les deutons de 28 MeV du synchro-cyclotron Philips, à Amsterdam, nous a fourni, par réaction $(d, 2n)$ du ^{19}Ne. La source radioactive était placée, environ 1 mn après la fin de l'irradiation, sur un compteur Geiger et le nombre d'impulsions était noté toutes les 10 s, à l'échelle de 1000. Les courbes de décroissance donnaient systématiquement une période voisine de 38 s, ce qui semblait être en accord avec la période calculée, en admettant un ft de 3 500 $\pm$ 500 et une $E^{\beta}_{\max}$ de 2,3 MeV [3]. Cependant en prévision de la formation d'autres réactions, notamment ^{19}F $(d, p, 2n)$ ^{18}F émetteur positonique de 1,8 h de période (E : 0,65 MeV), et ^{19}F $(d, p, 3n)$ ^{17}F émetteur positonique de 70 s de période ($E = 1{,}72$ MeV), j'ai repris les expériences en interposant un absorbant de 406 mg/cm^2 entre la source et le compteur de Geiger. La période du ^{19}Ne était alors (*fig.* 1) et sans ambiguïté de 19 ± 1 s. Ce nucléide est, par conséquent, celui qui de tous les noyaux miroirs M^{2Z-1}_{Z} connus a le plus faible ft et le seul aussi à montrer une inversion dans l'allure des périodes puisque sa période est inférieure de 3 s à celle du ^{21}Na.

Cette anomalie dans le ft serait due à l'inversion $1\,d\frac{5}{2} - 2\,S\frac{1}{2}$ de la configuration nucléaire. En effet, le spin du noyau final ^{19}F est connu et égal à $\frac{1}{2}$. Ceci implique que la couche $2\,S\frac{1}{2}$ contient, dans l'état initial ^{19}Ne : deux protons antiparallèles et un neutron et, dans l'état final, ^{19}F : deux neutrons antiparallèles et un proton. Cette configuration $2\,S\frac{1}{2}$ rend l'élément de matrice maximum et partant le ft minimum puisque [4] l'on a

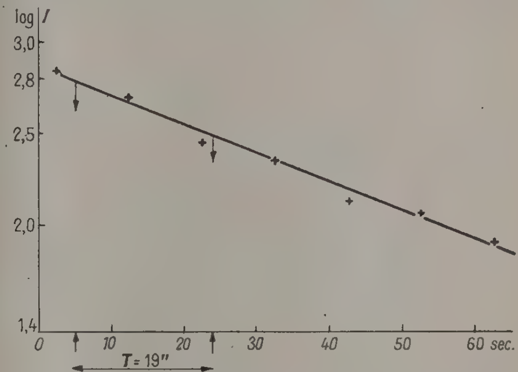


Fig. — Droite logarithmique de décroissance de ^{19}Ne. Période 19 s.

$$ft = \frac{B}{|M|^2},$$

avec

$$B = \frac{2\pi^3 \hbar^7 \ln 2}{g^2 m^5 c^4} = 2\,600 \pm 85,$$

valeur déduite d'un grand nombre d'expériences. On en tire :

$$\log ft = 3{,}41 - \log |M|^2_{\text{total}}.$$

Si nous admettons pour le ^{19}Ne un $\log ft = 303$, on a :

$$|M|^2_{\text{total}} = 1{,}29,$$

valeur inférieure à celle, calculée à partir du $\log ft = 3{,}10$ du neutron, et qui est $|M|^2 = 2$. Pour les ^{13}N, on aurait une configuration $p\frac{1}{2}$, ce qui réduirait de $\left(\frac{1}{9}\right)^{\text{ième}}$ l'élément de matrice $G - T$ et augmenterait le ft. On trouve avec

$$\log ft = 3{,}67 \quad \text{d'où} \quad |M|^2_{\text{total}} = 0{,}55$$

Avec ces deux valeurs de $|M|^2_{\text{total}}$ on déduit de

$$|M|^2_{\text{total}} = \left[x\left|\int 1\right|^2 + (1-x)\left|\int 6\right|^2\right]$$

et avec $x = 0{,}5$:

$$\left|\int 6\right|^2 = 1{,}66 \qquad \left|\int 1\right|^2 = 0{,}92.$$

Cette vérification constitue une partie des recherches effectuées lors d'un séjour au laboratoire Philips à Amsterdam, et rendu possible grâce à l'obligeance des Professeurs Bakker et Aten Jr., ainsi qu'à l'aide et aux conseils du Professeur Joliot.

Manuscrit reçu le 18 février 1954.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Cook et coll. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 502.
[2] Schrank G. et Richardson J. R. — *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 248.
[3] Djelepov B. S. — *J. théor. et exp. U.R.S.S.*, 1949, **5**, 19.
[4] Bouchez et Nataf. — *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 217. Winther A. — *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 428.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 15, OCTOBRE 1954, PAGE 678.

L'EFFET DE TUNNEL ET LA MÉCANIQUE CLASSIQUE

Par E. F. BERTAUT,
Laboratoire d'Électrostatique et de la Physique du Métal, Institut Fourier, Grenoble.

Sommaire. — Le quadrivecteur quantité de mouvement, attaché à un corpuscule, aurait deux composantes, l'une réelle (vecteur temps), l'autre imaginaire (vecteur espace) et perpendiculaire à la composante réelle et responsable des propriétés ondulatoires telles que l'effet de tunnel. Discussion du cas de l'hydrogène où l'on aboutit à une solution particulière et complexe de l'action S qui montre d'étroits rapports avec la solution des équations de Dirac.

Introduction. — Nous allons montrer à l'aide de l'exemple de l'atome d'hydrogène que l'équation de Jacobi admet une solution particulière S dans laquelle la quantité de mouvement est complexe et ensuite que des quantités de mouvement même complexes décrivent parfaitement les trajectoires. Cela pourrait être considéré comme un simple artifice de calcul. En électricité on a bien introduit les imaginaires dans la théorie des circuits sans que pour cela les courants et potentiels soient imaginaires. Mais ici il y a des implications plus profondes.

Supposons que l'on trouve par des procédés classiques une solution S qui entraîne des quantités de mouvement imaginaires et supposons de plus que nous retrouvions littéralement la même expression S dans une solution des équations quantiques de l'électron de Dirac. Devons-nous en conclure qu'il faille considérer l'électron comme une particule étrange dont la quantité de mouvement puisse être complexe ?

Voici un autre aspect de la question qui explique le choix du titre. L'effet de tunnel se rencontre en Physique lorsqu'un corpuscule se trouve devant une barrière de potentiel très élevée. On distingue alors entre les deux aspects, corpusculaire et ondulatoire de la matière. En effet, si le corpuscule ne peut franchir le mur, on peut lui associer une onde quantique qui, elle, pénètre le mur de potentiel. A cette occasion on évoque généralement les ondes évanescentes en Optique. Il semble donc qu'il faille toujours associer une onde au corpuscule, c'est-à-dire une équation différentielle du second ordre pour expliquer qu'il franchisse le mur de potentiel.

Ce que nous voulons montrer, c'est que la possibilité de franchir une barrière de potentiel existe dans la mécanique classique sans que l'on fasse appel à une équation du second ordre et sans hypothèse quantique, en admettant simplement des solutions complexes de l'équation de Jacobi. Cependant, la mécanique classique ne peut aller plus loin. A son incapacité de chiffrer exactement la probabilité de présence dans le mur de potentiel d'une part, les coefficients de réflexion et de transmission d'autre part, doit suppléer, comme on le sait, la mécanique quantique.

Anticipant sur le résultat, nous dirons que l'on

peut attacher au corpuscule deux composantes de quantité de mouvement, l'une réelle $\left(\mathbf{p}, \frac{w}{c}\right)$, « vecteur temps » et l'autre imaginaire, « vecteur espace » $\left(i\pi, \frac{i\omega}{c}\right)$, perpendiculaire à la composante réelle (4) et responsable des propriétés ondulatoires. En effet, si la quantité de mouvement totale $\left(\mathbf{P}, \frac{W}{c}\right)$ se décompose suivant

$$\mathbf{P} = \mathbf{p} + i\pi, \qquad W = w + i\omega, \tag{1}$$

on a

$$m_0^2 c^2 = \left(\frac{W}{c}\right)^2 - \mathbf{P}^2, \tag{2}$$

$$m_0^2 c^2 = \frac{w^2}{c^2} - \mathbf{p}^2 + \left(\pi^2 - \frac{\omega^2}{c^2}\right) \tag{3}$$

et

$$\mathbf{p}\pi - \frac{w\omega}{c^2} = 0. \tag{4}$$

L'idée de quantités de mouvement imaginaires a déjà été aperçue par Brillouin [1] dans le cas linéaire, mais ne semble pas avoir été approfondie.

Modèle linéaire. — Soit un corpuscule, animé d'un mouvement uniforme le long de l'axe des x dans un potentiel nul. Soit $T = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$ son énergie cinétique, alors égale à l'énergie totale E. Supposons qu'il rencontre une barrière de potentiel en un point $x = x_0$ où son énergie potentielle serait V. Si $V < T$, alors en vertu de $E = V + T$ le corpuscule franchit le mur de potentiel en perdant simplement de la vitesse. Si $V > T$, la quantité de mouvement $\mathbf{p}$ devient imaginaire, car

$$\mathbf{p}^2 = 2m(E - V) \quad \text{est négatif.} \tag{5}$$

On sait que l'onde quantique associée à l'électron libre est

$$\psi = C \exp\left(\frac{2\pi i}{h} \mathbf{p} x\right). \tag{6}$$

Si nous y substituons $\mathbf{p}$ tirée de (5), nous obtenons exactement la forme de l'onde qui pénètre le mur de potentiel.

$$\psi = C \exp\left[-\frac{2\pi x}{h}\sqrt{2m(V-E)}\right]. \tag{7}$$

C'est le résultat entrevu par Brillouin [1].

Modèle à trois dimensions. — Envisageons maintenant le cas de l'atome d'hydrogène, cas à trois dimensions, de conséquences plus intéressantes au point de vue théorique. Ici on a

$$\frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{r} = E. \tag{8}$$

L'électron se trouve dans la « cuvette » du potentiel coulombien. Son énergie de liaison E est négative et « classiquement » il doit être à l'intérieur d'une sphère limite de sorte que

$$r \leqq -\frac{e^2}{E}. \tag{9}$$

Son énergie relativiste $W = m_0 c^2 + E$ est naturellement positive. L'équation de mouvement relativiste est

$$m_0^2 c^2 = \frac{1}{c^2}\left(W + \frac{e^2}{r}\right)^2 - \left(p_r^2 + \frac{p_\theta^2}{r^2} + \frac{p_\varphi^2}{r^2 \sin^2\theta}\right), \tag{10}$$

où p_r, p_θ et p_φ sont les composantes habituelles de la quantité de mouvement en coordonnées sphériques. L'inégalité (9) s'écrit

$$r \leqq \frac{e^2}{m_0 c^2 - W}. \tag{11}$$

L'équation (10) ne dépendant ni de t ni de φ, leurs variables conjuguées W et p_φ sont des constantes de mouvement (intégrales premières). Notons

$$p_\varphi = \lambda.$$

La plus simple décomposition dans laquelle les variables sont séparées, consiste à poser [sans nous occuper de la restriction (11)]

$$p_r = i\left(a - \frac{b}{r}\right), \tag{13}$$

$$p_\theta = i\lambda \operatorname{cotg}\theta. \tag{14}$$

La substitution de (12), (13) et (14) dans (10) produit, en effet, une identité avec les valeurs suivantes des constantes

$$a = \sqrt{m_0^2 c^2 - \frac{W^2}{c^2}}, \tag{15}$$

$$b = \frac{We^2}{ac^2}, \tag{16}$$

$$\lambda = \frac{m_0 e^2}{a}. \tag{17}$$

En passant en coordonnées cartésiennes on peut vérifier la relation (4), c'est-à-dire l'orthogonalité des composantes réelles et imaginaires de la quantité de mouvement totale.

Remarque. — Une différence essentielle d'avec le modèle linéaire est que les relations (12), (13) et (14) sont valables dans tout l'espace, en d'autres termes p_r est imaginaire quel que soit r [alors qu'on aurait pu s'attendre à un passage réel → imaginaire au voisinage de la distance critique (11)].

Les équations de mouvement. — Montrons que malgré l'intervention de quantités de mouvement imaginaires p_θ et p_r, les relations (12) à (17) définissent des trajectoires classiques. Un cas particulier est immédiat. Lorsque $p_\theta = p_r = 0$, la trajectoire est dans le plan Oxy $\left(\theta = \frac{\pi}{2}\right)$ et circulaire de rayon

$$r_0 = \frac{b}{a} = \frac{We^2}{m_0^2 c^4 - W^2}. \tag{18}$$

Les équations de mouvement peuvent se déduire de l'équation de Hamilton

$$\frac{\partial W}{\partial \mathbf{P}} = \frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t}. \tag{19}$$

Elles s'écrivent ici

$$\frac{1}{c^2}\left(W + \frac{e^2}{r}\right)\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t} = i\left(a - \frac{b}{r}\right), \tag{20}$$

$$\frac{1}{c^2}\left(W + \frac{e^2}{r}\right)r^2\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t} = i\lambda \operatorname{cotg}\theta, \tag{21}$$

$$\frac{1}{c^2}\left(W + \frac{e^2}{r}\right)r^2 \sin^2\theta\,\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}t} = \lambda. \tag{22}$$

Divisant (21) par (22) membre à membre, on a après une intégration élémentaire

$$\operatorname{cotg}\theta = K \exp i\varphi, \tag{23}$$

où K est une constante d'intégration. θ est donc une fonction périodique de φ. Au point de vue géométrique, la relation (23) signifie que la trajectoire est dans un plan faisant un angle θ_0 avec l'axe polaire Oz tel que

$$\operatorname{cotg}\theta_0 = K. \tag{24}$$

En effet, l'équation d'un tel plan passant par l'origine est

$$x\cos\theta_0 - z\sin\theta_0 = 0. \tag{25}$$

La condition pour que le point de coordonnées

$$x = r\sin\theta\cos\varphi, \qquad y = r\sin\theta\sin\varphi \qquad \text{et} \qquad z = r\cos\theta$$

soit dans ce plan est

$$\operatorname{cotg}\theta = \operatorname{cotg}\theta_0\cos\varphi. \tag{26}$$

De même, envisageons le cas où $p_\theta = 0$ $\left(\theta = \frac{\pi}{2}\right)$. Divisons alors (20) et (22) membre à membre et intégrons. On obtient

$$\frac{1}{r} = \frac{a}{b} + f\exp(i\beta\varphi), \tag{27}$$

où

$$\beta = \frac{W}{m_0 c^2}. \tag{28}$$

f est une constante d'intégration. C'est le mouvement classique [2] quasi-elliptique inscrit entre deux cercles concentriques dont les inverses des rayons sont

$$\frac{1}{r_1} = \frac{1}{r_0} + f, \qquad \frac{1}{r_2} = \frac{1}{r_0} - f. \tag{29}$$

Nous donnons encore les relations de r en fonction de t (30) et de θ (32) qui, avec (23), résolvent le problème des mouvements.

$$(r - r_0)\exp\left(\beta^2\frac{r}{r_0}\right) = R\exp(i\gamma t), \tag{30}$$

$$\gamma = \frac{a^3}{m_0^2 e^2}, \tag{31}$$

$$1 - \frac{r_0}{r} = F\cos^3\theta, \tag{32}$$

R et F sont des constantes d'intégration; r_0 et β sont donnés par (18) et (28).

Remarque. — La méthode suivie pour aboutir aux équations de mouvement [séparation des variables par (12), (13), (14) et application de (19)] peut paraître « rapide » et critiquable au point de vue mathématique. Mais la méthode générale d'intégration de l'équation de Hamilton-Jacobi opérant sur un jeu complet de constantes d'intégration α_t, α_φ, α_θ, aboutit à un système d'équations équivalent à (20), (21), (22) si l'on spécialise ensuite le choix des constantes. La décomposition usuelle est

$$-\frac{\partial S}{\partial t} = W = \alpha_t, \qquad \frac{\partial S}{\partial \varphi} = p_\varphi = \alpha_\varphi;$$

$$\frac{\partial S}{\partial \theta} = p_\theta = \sqrt{\alpha_\theta^2 - \frac{\alpha_\varphi^2}{\sin^2\theta}};$$

$$\frac{\partial S}{\partial r} = p_r = \sqrt{\frac{1}{c^2}\left(\alpha_t + \frac{e^2}{r}\right)^2 - m_0^2 c^2 - \frac{\alpha_\theta^2}{r^2}}.$$

La décomposition (13), (14) correspond au choix suivant

$$\alpha_\varphi^2 = \alpha_\theta^2 = \frac{m_0^2 e^4}{m_0^2 c^2 - \frac{\alpha_t^2}{c^2}} = \lambda^2.$$

Nous l'appelons « la plus simple » parce que p_θ^2 et p_r^2 sont alors des carrés parfaits. Elle ne dépend que d'un paramètre.

L'action S. — L'équation de Hamilton-Jacobi qui dérive de (10) par la substitution de $\frac{\partial S}{\partial r}$, $\frac{\partial S}{\partial \theta}$, $\frac{\partial S}{\partial \varphi}$ et $-\frac{\partial S}{\partial t}$ à p_r, p_θ, p_φ et W respectivement s'intègre aisément puisque les variables peuvent être séparées. Avec notre choix de constantes, on trouve pour l'action S la solution particulière suivante :

$$\begin{aligned} S &= \lambda\varphi - Wt + i(ar - b\operatorname{Log} r - \lambda\operatorname{Log}\sin\theta) \\ &= A + iB \end{aligned} \tag{33}$$

dans laquelle la partie réelle A contient les variables uniformes φ et t et les constantes de mouvement conjuguées, tandis que la partie imaginaire iB contient les variables non uniformes r et θ.

La fonction d'onde. — Dans l'approximation W.K.B. (Wentzel, Kramers, Brillouin), on pose en coordonnées cartésiennes pour la fonction d'onde

$$\Psi = C\exp\frac{2\pi i}{h}S. \tag{34}$$

Nous posons en coordonnées sphériques

$$\Psi = \frac{C}{r}\exp\frac{2\pi i}{h}S = C\Phi\rho. \tag{35}$$

On voit que la partie réelle de S, soit A donne lieu à un facteur de phase

$$\Phi = \exp\left[\frac{2\pi i}{h}(\lambda\varphi - Wt)\right], \tag{36}$$

tandis que la partie imaginaire de S, soit iB donne lieu à un facteur ρ réel

$$= r^{\left(\frac{2\pi}{h} b - 1\right)} \exp\left(-\frac{2\pi}{h} r \sqrt{m_0^2 c^2 - \frac{W^2}{c^2}}\right)(\sin\theta)^{\frac{2\pi}{h}\lambda}. \tag{37}$$

Si nous exigeons que la fonction Ψ soit uniforme, il faut poser

$$\frac{2\pi}{h}\lambda = n \quad \text{ou} \quad \lambda = n\frac{h}{2\pi}. \tag{38}$$

De (15) et (17), on tire alors

$$W = m_0 c^2 \sqrt{1 - \frac{\alpha^2}{n^2}}, \tag{39}$$

où

$$\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc} \tag{40}$$

est la constante de structure fine. A l'approximation non relativiste ($W = m_0c^2 + E$), on retrouve les niveaux E et rayons (18) de Bohr

$$E = -\frac{2\pi^2 e^4 m_0}{h^2 n^2}. \tag{41}$$

Finalement Ψ prend la forme

$$\Psi = C r^{(\sqrt{n^2 - \alpha^2} - 1)} \exp\left(-\frac{4\pi^2 e^2 m_0}{h^2 n} r\right)$$
$$\times \sin^n\theta \exp(in\varphi) \exp\left(-\frac{2\pi i}{h} Wt\right). \tag{42}$$

L'analogie avec la solution des équations de Dirac est frappante. Elle contient, en effet, dans l'exponentielle la fonction

$$-\frac{2\pi}{h} r \sqrt{m_0^2 c^2 - \frac{W^2}{c^2}} \tag{37}$$

et se réduit à l'expression (42) pour $l = n$ (notations de L. de Broglie [3], solution II). Tout se passe donc comme si la quantité de mouvement de l'électron pouvait prendre des valeurs complexes. En résumé, nous retrouvons dans le facteur de phase de l'onde Ψ la partie réelle de l'action S, correspondant aux variables uniformes, tandis que la partie imaginaire de S correspondant aux variables non uniformes se retrouve dans la partie réelle de la fonction d'onde et dont l'interprétation probabiliste est bien connue.

Quantités de mouvement dans la mécanique ondulatoire. — Pour finir insistons encore sur un dernier détail. La quantité de mouvement $\mathbf{p}$ conjuguée de la variable q est donnée par

$$\mathbf{p} = \int \Psi^* \left(-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q}\right)\Psi \, d\tau. \tag{43}$$

Si la variable q figure uniquement dans le facteur phase Φ de l'onde Ψ, $\mathbf{p}$ sera réel.

Mais si la variable q figure uniquement dans le facteur réel de la fonction d'onde Ψ, $\mathbf{p}$ sera imaginaire pur. Ainsi p_r la quantité de mouvement radiale est une quantité imaginaire aussi bien dans la mécanique de Dirac que de Schrödinger. Comme on peut vérifier elle y a pour valeur

$$p_r = \frac{h}{2\pi i}\frac{1}{r}. \tag{44}$$

On pourrait évidemment dire que les opérateurs hermitiens seuls ont un sens en mécanique ondulatoire. Mais c'est une réponse peu satisfaisante.

Conclusions. — Nous avons montré que :

1° des quantités de mouvement imaginaires peuvent définir des trajectoires (périodiques);

2° le franchissement de barrières de potentiel devient possible même « classiquement », bien que la mécanique quantique seule puisse évaluer la probabilité de présence et les coefficients de réflexion et de transmission;

3° la mécanique ondulatoire fait certainement usage de quantités de mouvement imaginaires puisque nous retrouvons la fonction d'action complexe dans la fonction d'onde, solution des équations de Dirac et que la définition usuelle des quantités de mouvement entraîne des valeurs imaginaires en théorie quantique;

4° on peut attacher à chaque corpuscule deux composantes du quadrivecteur quantité de mouvement, perpendiculaires l'une à l'autre, l'une réelle « vecteur temps », l'autre imaginaire, « vecteur espace » et responsable des propriétés ondulatoires [form. (1) à (4)].

Manuscrit reçu le 31 mars 1954.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Brillouin L. — L'atome de Thomas-Fermi. *Actualités Scientifiques et Industrielles*, 1934, **160**, Paris, p. 44. « La mécanique ondulatoire permet aux ondes Ψ de pénétrer dans des régions où l'énergie cinétique serait négative; c'est le phénomène bien connu de l'effet de tunnel. »

[2] Sommerfeld A.— Atombau und Spektrallinien, Leipzig; *Ann. Physik*, 1916, **41**, 1.

[3] de Broglie L. — L'électron magnétique, 1934, Paris, p. 240-246.

(Exposé fait le 11 mars devant la Société Française de Physique, Section de Grenoble).

ÉTUDE DE LA PÉRIODE DE DÉCROISSANCE DU NIVEAU DE 57 keV LIÉ A LA DÉSINTÉGRATION DU MTh_2

Par F. SUZOR et G. CHARPAK,

Collège de France, Physique et Chimie nucléaires.

Sommaire. — Le rayonnement sortant d'une source de MTh_2 est compté à l'aide d'un compteur Geiger dans un angle solide 4π. Un temps mort, imposé au compteur, peut varier de 2.10^{-4} à 1 s; l'étude du nombre des impulsions enregistrées permet de conclure que la période du niveau de 57 keV est supérieure à 0,5 s.

Le MTh_2 de période 6,13 h émet un spectre β complexe [1] aboutissant dans tous les cas à un état excité du radiothorium qui émet un rayonnement γ de 57 keV converti à 59 pour 100 [2]. La période de désintégration de cet état excité est inconnue, mais les expériences entreprises à ce sujet jusqu'à présent [1], [3] permettaient de dire qu'elle est supérieure à 1/100e de seconde.

Principe de la méthode. — Afin d'étudier cette période, nous avons utilisé, la source étant à l'intérieur d'un compteur Geiger, la méthode des temps morts variables. Le compteur employé est formé de deux demi-cylindres accolés [4] constituant chacun un compteur et réunis en parallèle; la source de MTh_2 (1) était préparée par évaporation d'une goutte déposée sur une membrane aluminisée de matière plastique de surface 1 cm² et d'épaisseur totale de l'ordre de 2/10e de micron faisant partie de la paroi de séparation des deux demi-cylindres; le rayonnement de cette source dont l'intensité au début des mesures était d'environ 10^{-9} Curie est compté dans un angle solide 4π. Le fil du compteur est réuni à un préamplificateur (2) qui a pour effet, après l'enregistrement d'une impulsion, d'empêcher pendant un temps T bien défini l'enregistrement par l'échelle de comptage de toute nouvelle impulsion, le compteur étant à nouveau en état de fonctionnement après ce temps T. L'appareil permet l'emploi de toutes les valeurs de T entre 2.10^{-4} et 1 s. Nous appellerons m le nombre moyen par unité de temps d'impulsions indépendantes M dans le compteur, n le nombre moyen par unité de temps d'impulsions indépendantes A dans le compteur, chacune de ces impulsions A donnant naissance à une impulsion B avec une constante de désintégration λ. Dans le cas étudié les impulsions M sont constituées par le mouvement propre m_0 du compteur, et par $m_1 = 0{,}40\ (m_1 + n)$ représentant 40 pour 100 des désintégrations du MTh_2 qui ne sont pas suivies par une impulsion lors de la désintégration du niveau de 57 keV par suite de la non-efficacité du compteur pour la presque totalité du rayonnement γ de 57 keV non converti ($m = m_0 + m_1$); les impulsions A, $n = 0{,}60(m_1+n)$, représentent 60 pour 100 des désintégrations du MTh_2 qui sont suivies d'une impulsion B, correspondant au rayonnement du niveau de 57 keV qui donne une impulsion dans le compteur. N étant le nombre moyen d'impulsions effectivement comptées par unité de temps, on démontre dans le cas général :

$$\lambda = \frac{nT + mT + 2nT\,e^{-\lambda T} - \frac{n}{\lambda}(1 - e^{-\lambda T}) + 1 - \sqrt{\left[nT + mT + \frac{n}{\lambda}(1 - e^{-\lambda T}) + 1\right]^2 + 4nT\,e^{-\lambda T} - 4\frac{n}{\lambda}(1 - e^{-\lambda T})}}{2T\left[nT\,e^{-\lambda T} - \frac{n}{\lambda}(1 - e^{-\lambda T})\right]},$$

il est plus commode de considérer la quantité

$$\mathcal{N} = \frac{1}{\frac{1}{\lambda} - T} = \frac{\left\{\begin{array}{l}\sqrt{\left[nT + mT + \frac{n}{\lambda}(1 - e^{-\lambda T}) + 1\right]^2 + 4nT\,e^{-\lambda T} - 4\frac{n}{\lambda}(1 - e^{-\lambda T})} \\ + nT + mT + \frac{n}{\lambda}(1 - e^{-\lambda T}) - 1\end{array}\right\}}{2T}$$

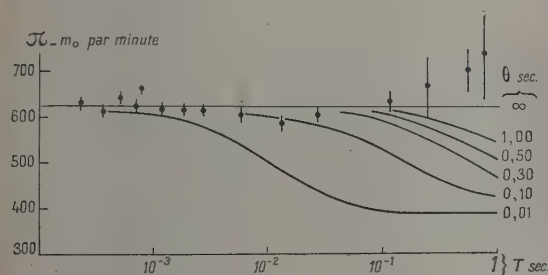
car dans les deux cas particuliers $T \ll \theta$ et $T \gg \theta$ $\left(\theta = \frac{0{,}693}{\lambda}\right)$ on a respectivement pour $\mathcal{N}$ les constantes $(2n + m)$ et $(n + m)$.

Résultats obtenus. — Sur la figure nous avons porté en ordonnée $(\mathcal{N} - m_0)$ (les impuretés ainsi

(1) Nous remercions M. Buissière pour la préparation de cette source.

(2) Cet appareil a été construit sur notre demande au Commissariat à l'Énergie atomique par MM. Chaminade et Levêque.

que les radioéléments formés par filiation sont négligeables). Cette quantité ($\mathfrak{N} - m_0$) tient compte de la décroissance du M Th_2 avec la période 6,13 h, toutes les activités ayant été ramenées à un même instant. En abscisse sont portés les temps morts T. L'ensemble des mesures pour des valeurs de T inférieures à 10^{-2} s nous donne $\mathfrak{N} - m_0 = m_1 + 2n$. Pour ces mêmes valeurs de T nous avons mis la source en sandwich entre deux feuilles d'aluminium de 9,3 mg/cm² et nous avons obtenu pour l'activité une réduction de 31 pour 100 en bon accord avec la valeur du coefficient de conversion du rayonnement de 57 keV. Nous avons tracé les courbes théoriques pour différentes valeurs de θ déduites de l'expression de $\mathfrak{N}$ que nous avons indiquée en utilisant pour ($m_1 + 2n$) la valeur expérimentale obtenue pour T inférieur à 10^{-2} s et en admettant



$m_1 = 0,4$ ($m_1 + n$). La dispersion des points expérimentaux jusqu'à $T = 0,8$ s permet de dire que la période de l'état excité étudié est supérieure à 0,5 s.

Discussion de la précision des mesures. — L'élimination des coups multiples pour des valeurs de T inférieures à 1/100e de seconde est importante; l'emploi d'une source de cobalt 60 permet de montrer en faisant varier T que les coups multiples sont en quantité absolument négligeable même pour les plus petites valeurs de T en se plaçant toujours au début du palier du compteur. Surtout pour les mesures faites avec un grand temps mort T, il est très important de connaître T avec précision. Nous avons constaté que cette valeur de T pouvait varier légèrement en fonction du nombre d'impulsions dans le compteur, c'est pourquoi, avant et après les mesures sur la source de M Th_2, nous avons déterminé avec précision, à l'aide d'une source de cobalt 60 donnant m' impulsions par unité de temps dans le compteur, les temps morts T employés et ceci pour une valeur de m' égale à la valeur ($m_1 + 2n$) de la source de M Th_2. On démontre par un calcul de probabilités que la précision ainsi obtenue sur T, tiré de la formule

$$T = \frac{t}{M} - \frac{1}{m'},$$

est

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{\sqrt{2M}}{M} \frac{1}{m'T},$$

M étant le nombre d'impulsions effectivement comptées pendant la durée t de la mesure (en toute rigueur ΔT dans 85 cas sur 100 est inférieure à la valeur indiquée). Ce critère nous a permis de marquer sur la figure pour chacun des points expérimentaux l'erreur correspondant aux fluctuations statistiques autour de la valeur moyenne, compte tenu à la fois de la mesure de $\mathfrak{N}$ et de la mesure de T avec la source de cobalt 60.

Nous sommes redevables à MM. Lecoin et Teillac d'intéressantes discussions. Nous remercions Monsieur Joliot d'avoir bien voulu nous faire bénéficier de ses conseils.

Manuscrit reçu le 12 avril 1954.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Kyles J., Campbell C. G. et Henderson W. J. — *Proc. Phys. Soc.*, 1953, **66**, 519.
[2] Brodie W. D. — *Proc. Phys. Soc.*, A, 1954, **67**, 265.
[3] Lecoin M., Perey M. et Teillac J. — *J. Physique Rad.* 1949, **10**, 33.
[4] Suzor F. et Charpak G. — *J. Physique Rad.*, 1952, **13**, 1.

MÉTHODE D'INDUCTION POUR L'ÉTUDE DE LA TOPOGRAPHIE DU CHAMP SUR L'AXE D'UNE LENTILLE ÉLECTRONIQUE MAGNÉTIQUE PUISSANTE

Par P. GAUTIER,

Laboratoire d'Optique électronique, Toulouse.

Sommaire. — L'auteur décrit un montage permettant la mesure, sur l'axe Oz de la lentille, de l'induction magnétique B et des deux premières dérivées $B' = \frac{dB}{dz}$, $B'' = \frac{d^2B}{dz^2}$. Trois bobines exploratrices à symétrie de révolution, dont l'axe coïncide avec Oz, vibrent d'un mouvement sinusoïdal de très petite amplitude parallèle à cet axe. Grâce à la symétrie de révolution du champ, il existe pour ces bobines, malgré leurs dimensions finies, des conditions de construction telles que les forces électromotrices induites, *alternatives*, sont respectivement proportionnelles à B, B' et B'' *en un point de l'axe.*

Calcul et réalisation des bobines exploratrices optima. Description du dispositif. Emploi de la méthode et exemple de mesure.

Introduction. — Pour étudier la topographie des champs dans les lentilles magnétiques *réelles*, nous nous sommes attachés à réaliser une méthode qui fournisse l'induction sur l'axe sous la forme d'une différence de potentiel alternative : cette dernière, facile à amplifier, peut alors être lue directement sur le cadran d'un voltmètre, être enregistrée, etc.

Nous utilisons la loi de l'induction électromagnétique. L'emploi d'une bobine exploratrice *fixe* dans une induction *variable*, la lentille étant alimentée en courant alternatif, ne peut être retenu : l'expérience montre que les courants induits dans les pièces polaires modifient la répartition du champ. Il faut se placer dans les conditions de l'emploi normal de la lentille et utiliser un circuit induit *mobile* dans une induction *constante*.

Dans les lentilles puissantes, l'espace dont on dispose est très réduit : les trous percés dans les pièces polaires des objectifs de microscope électronique actuels ont un diamètre de quelques millimètres au plus. A cette échelle, certaines méthodes [1] employées pour les lentilles faibles de grandes dimensions, semblent difficiles à réaliser.

Si l'on fait *vibrer longitudinalement*, sur l'axe de la lentille, une petite bobine exploratrice dont le plan des spires est perpendiculaire à cet axe, la f. é. m. induite est directement reliée au champ que l'on veut mesurer. La grande sensibilité que l'on peut ainsi obtenir avec une réalisation mécanique simple nous a fait retenir cette méthode.

Principe de la méthode ([3], [4]). — 1° Supposons qu'une bobine exploratrice de surface S, dont l'axe coïncide avec l'axe de révolution Oz de la lentille, oscille parallèlement à l'axe d'un mouvement sinusoïdal d'amplitude Z petite et de pulsation ω. Il apparaît dans la bobine une f. é. m. induite de même fréquence. Si les dimensions de la bobine et l'amplitude de vibration sont très petites devant l'étendue du champ étudié, cette f. é. m. a pour amplitude $S\omega Z B'(z)$. *Elle est proportionnelle à la dérivée première* $B' = \frac{dB}{dz}$ *de l'induction au point* Ω *de l'axe ou se trouve la bobine.*

2° Au lieu d'une microbobine, considérons un solénoïde de très faible rayon, dont l'axe coïncide avec celui de la lentille, et qui s'étend de $-\infty$ jusqu'en un point Ω d'abscisse z. Soient S la section, n le nombre de spires par unité de longueur de ce solénoïde. D'après ce qui précède et dans les mêmes conditions, l'amplitude de la f. é. m. induite a pour valeur

$$n S \omega Z \int_{-\infty}^{z} B' \, dz = n S \omega Z B(z).$$

Elle est proportionnelle à l'induction au point Ω.

3° Enfin, si nous associons de part et d'autre d'un point Ω d'abscisse z deux bobines identiques à celle définie au 1°, distantes de dz, montées en opposition, il existe aux bornes de l'ensemble une différence de potentiel d'amplitude

$$S \omega Z [B'(z + dz) - B'(z)] = S \omega Z \, dz \, B''(z).$$

Elle est proportionnelle à la dérivée seconde $B'' = \frac{d^2B}{dz^2}$ *de l'induction au point* Ω.

4° Ainsi, il est possible de mesurer *avec la même précision* l'induction B nécessaire pour le calcul des propriétés optiques paraxiales de la lentille, et les deux premières dérivées B' et B'' qui interviennent dans le calcul des aberrations géométriques du 3e ordre.

5° Les résultats précédents ne seraient valables en toute rigueur que pour des bobines et une amplitude de vibration infiniment petites. Pour des raisons de sensibilité et de construction pratique,

(1) Bobine tournante et oscillante de Klemperer. *Voir* réf. [2].

ceci est irréalisable; le problème qui se pose est de se rapprocher au maximum de ces conditions idéales avec des bobines de dimensions finies, vibrant avec une amplitude finie.

Il semble difficile de construire des bobines dont le diamètre soit inférieur à quelques fractions de millimètre. Même avec ces dimensions très réduites, l'expérience montre que pour les lentilles très puissantes, les erreurs qui en résultent peuvent être considérables. Nous allons voir qu'il est possible de conduire la construction des bobines de manière que, dans un champ de révolution de même axe la f. é. m. induite soit proportionnelle à B, B' et B'' *en un point de l'axe*, avec une erreur inférieure aux autres erreurs expérimentales.

On peut ainsi donner aux bobines des dimensions suffisantes, et la sensibilité obtenue permet de réduire l'amplitude des vibrations jusqu'à ce que la valeur finie de celle-ci n'intervienne plus.

Calcul et réalisation des bobines exploratrices optima. — 1° Dans tout ce qui suit, nous admettrons que l'amplitude Z de vibration des bobines est suffisamment petite pour que tous les harmoniques de la f. é. m. induite soient complètement négligeables devant le terme fondamental. Nous montrons en appendice que dans cette hypothèse la f. é. m. induite dans une spire circulaire unique de rayon r, dont l'axe coïncide avec celui de la lentille, a pour amplitude

$$e_1(r, z) = \omega\pi r^2 Z\left[B' - \frac{r^2}{8}B''' + \frac{r^4}{192}B^{(5)} - \ldots\right]. \quad (1)$$

B', B''', ... sont les dérivées successives de $B(z)$ sur l'axe Oz, au point d'intersection, d'abscisse z, de cet axe et du plan de la spire dans sa position moyenne. L'indice 1 indique qu'il s'agit du terme fondamental.

2° Bobine pour la mesure de B. — Un solénoïde β de rayon r, dont l'axe coïncide avec celui de la lentille, s'étend depuis $-\infty$ jusqu'au point A, d'abscisse z, dans le champ (*fig.* 1). La f. é. m., induite dans l'élément de longueur $d\zeta$ a pour amplitude

$$dE_1 = e_1(\zeta)\, n\, d\zeta.$$

L'induction et toutes ses dérivées étant nulles à l'infini, si le nombre de spires n par unité de longueur est le même tout le long du solénoïde, la f. é. m. induite totale a pour amplitude [2]

$$E_1(r, z) = n\int_{\infty}^{z} e_1(\zeta)\, d\zeta$$
$$= n\omega Z\pi r^2\left[B(z) - \frac{r^2}{8}B''(z) + \frac{r^4}{192}B^{(4)}(z) - \ldots\right]. \quad (2)$$

([2]) Le nombre de spires n par unité de longueur est supposé assez grand, c'est-à-dire le fil utilisé assez fin, pour que l'hypothèse de continuité qu'impliquent ces formules soit pratiquement satisfaite, à l'échelle du champ étudié.

Elle est proportionnelle à B, au terme en B'' près. Ce dernier peut prendre des valeurs très importantes, si le rayon r n'est pas très petit, ce qui est

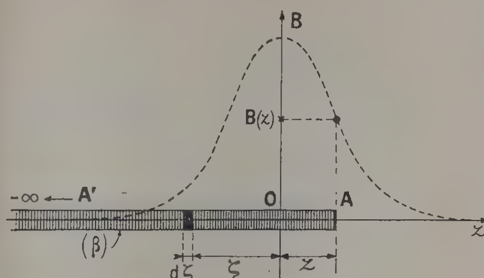


Fig. 1.

toujours le cas pour des raisons pratiques. Il est alors nécessaire d'effectuer une correction. On peut la faire électriquement au moyen d'une bobine « corrigée » [1]. Voici comment nous avons réalisé cette bobine (*fig.* 2). Sur la même tige sont bobinés l'un sur l'autre et en série deux solénoïdes (I) et (II), s'étendant depuis un point A′, assez éloigné pour que le champ soit nul en ce point, jusqu'aux points A_1 et A_2 dans le champ, distants de L.

Soit Ω un point d'abscisse z sur l'axe, situé entre A_1 et A_2 d'abscisses $z + l_1$ et $z - l_2$ (*fig.* 2). Si nous désignons par B, B', B'', ..., $B^{(m)}$, l'induction et ses dérivées successives *au point* Ω, les valeurs de ces fonctions en un point d'abscisse $z \pm l$ peuvent

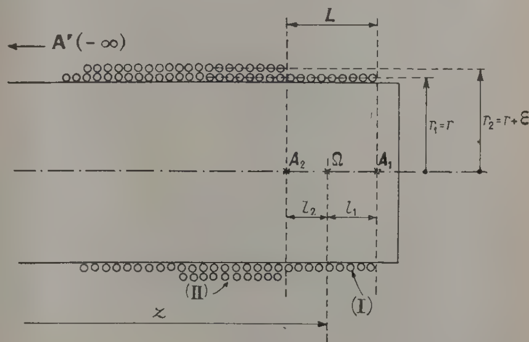


Fig. 2.

s'exprimer par les développements en série de Taylor :

$$\left.\begin{array}{l} B^{(m)}(z \pm l) = \displaystyle\sum_{n=0}^{\infty}(\pm 1)^n \frac{l^n}{n!}B^{(m+n)}(z), \\ (n = 0, 1, 2, 3, \ldots). \end{array}\right\} \quad (3)$$

Les rayons respectifs des solénoïdes (I) et (II) étant

$$r_1 = r, \qquad r_2 = r + \varepsilon \qquad (\varepsilon \ll r),$$

substituons ces valeurs ainsi que les développe-

ments (3) pour A_1 et A_2 dans l'expression (2); les bobinages (I) et (II) étant en série, faisons la somme des f. é. m. correspondantes. On obtient :

$$E_1(z) = \omega Z \pi \Big[(r_1^2 + r_2^2) B + (r_1^2 l_1 - r_2^2 l_2) B' + \left(\frac{r_1^2 l_1^2 + r_2^2 l_2^2}{2} - \frac{r_1^4 + r_2^4}{8} \right) B'' + \left(\frac{r_1^2 l_1^3 - r_2^2 l_2^3}{6} - \frac{r_1^4 l_1 - r_2^4 l_2}{8} \right) B''' + \left(\frac{r_1^6 + r_2^6}{192} + \frac{r_1^2 l_1^4 + r_2^2 l_2^4}{24} - \frac{r_1^4 l_1^2 + r_2^4 l_2^2}{16} \right) B^{(4)} + \ldots \Big]. \quad (4)$$

a. Si Ω est défini par $r_1^2 l_1 - r_2^2 l_2 = 0$, soit

$$\frac{l_1}{l_2} = \left(\frac{r_2}{r_1} \right)^2 \sim 1 + 2 \frac{\varepsilon}{r}, \quad (5)$$

position très voisine du milieu de $A_1 A_2$, le terme en B' est nul. Ainsi, la f. é. m. induite dans l'ensemble des deux bobines est proportionnelle à l'induction au point Ω que nous venons de définir, au terme en B'' près comme c'était le cas pour le solénoïde simple de la figure 1.

b. Mais avec deux solénoïdes, nous pouvons en outre annuler le coefficient de B''. Pour qu'il en soit ainsi, on trouve, en tenant compte de (5), que la distance $A_1 A_2$ entre les deux solénoïdes doit être

$$L = l_1 + l_2 \sim r + \frac{\varepsilon}{2}, \quad (6)$$

valeur très voisine du rayon r de l'un des bobinages.

c. Avec ces deux conditions, les coefficients des termes en B''' et $B^{(4)}$ sont respectivement

$$-n \omega Z \pi \frac{2 r^4}{24} \quad \text{et} \quad -n \omega Z \pi \frac{r^6}{64}.$$

Les solénoïdes ont été bobinés, sous le microscope, sur une tige de verre de 1 mm de rayon avec du fil de cuivre émaillé de 0,025 mm de diamètre. Ils ont $n = 328$ spires/cm, 8 cm de long, et satisfont à la condition (6). Posons $\varepsilon = 0{,}03$ mm et mesurons toutes les longueurs en millimètres : l'erreur relative due aux dimensions des bobines a pour valeur

$$|\varepsilon| = \frac{1}{1\,600} \frac{B'''}{B} + \frac{1}{128} \frac{B^{(4)}}{B}. \quad (7)$$

Elle est négligeable dans la plupart des cas pratiques (*).

3° Bobine pour la mesure de B'. — Une gorge à section rectangulaire, de largeur $2l$ contient un bobinage β' à spires rangées, de rayon intérieur r_i et de rayon extérieur r_e (*fig.* 3). Avec les mêmes hypothèses que ci-dessus concernant la finesse du fil utilisé et la régularité du bobinage, la f. é. m. induite dans les $n\,dr . n\,d\zeta$ spires que contient la couronne d'épaisseur dr et de largeur $d\zeta$ (*fig.* 3) a pour amplitude

$$dE_1' = n^2 e_1(r, \zeta)\, dr\, d\zeta.$$

La f. é. m. induite dans la bobine entière est alors

$$E_1' = n^2 \int_{r_i}^{r_e} \int_{z-l}^{z+l} e_1(r, \zeta) \cdot dr\, d\zeta = n^2 \omega Z \pi \int_{r_i}^{r_e} \left| B - \frac{r^2}{8} B'' + \frac{r^4}{192} B^{(4)} - \ldots \right|_{z-l}^{z+l} dr.$$

Remplaçons les fonctions B, B'', ... aux points $z \pm l$ par leurs développements en série de Taylor (3) et effectuons l'intégration indiquée. En admettant

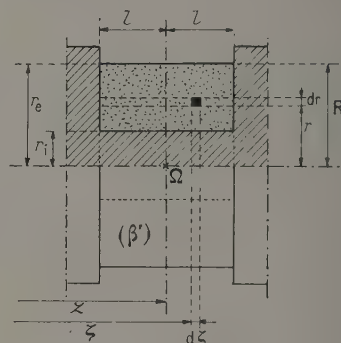


Fig. 3.

que r_i est assez petit devant r_e pour qu'on puisse poser sans erreur appréciable $r_e^n - r_i^n = R^n$ à partir de la puissance $n = 3$, et en remarquant que $nR\,n\,2l$ est très sensiblement égal au nombre total N de spires de la bobine, on trouve

$$E_1'(z) = \frac{N}{3} \pi R^2 \omega Z \left[B' + \left(\frac{l^2}{6} - \frac{3R^2}{40} \right) B''' + \left(\frac{l^4}{120} + \frac{R^4}{448} - \frac{R^2 l^2}{80} \right) B^{(5)} + \ldots \right], \quad (8)$$

B', B''', ... sont les dérivées successives de B *au centre* Ω, d'abscisse z, de la bobine.

E_1' sera proprortionnel à B', au terme correctif en $B^{(5)}$ près, si l'on a $\frac{3R^2}{40} = \frac{l^2}{6}$, c'est-à-dire

$$R = 1{,}491\, l. \quad (9)$$

Le bobinage est fait, sous le microscope, dans une gorge creusée dans un cylindre de plexiglass, de 1 mm de rayon. Les caractéristiques de la bobine sont les suivantes : $l = 0{,}4$ mm, $R = 0{,}6$ mm ($r_i < 0{,}2$ mm), $N = 427$. Elle satisfait à la condition (9). L'erreur relative due aux dimensions de la bobine a pour

(*) Nous avons également réalisé sur ce principe une sonde bobinée sur une tige de quartz de 0,4 mm de rayon, et permettant d'explorer le champ dans les lentilles très puissantes.

valeur (les longueurs étant exprimées en millimètres)

$$|\varepsilon| = 0{,}00842\, l^4 \frac{B^{(5)}}{B} \cong 2{,}16 \cdot 10^{-4} \frac{B^{(5)}}{B}.$$

Elle est complètement négligeable devant les autres erreurs expérimentales.

4° Double bobine pour la mesure de B''. — Considérons deux bobines β''_1, β''_2, analogues à la précédente, identiques entre elles, dont les centres Ω_1 et Ω_2 sont distants de $2\, l_1$ (*fig.* 4). Soit z l'abscisse

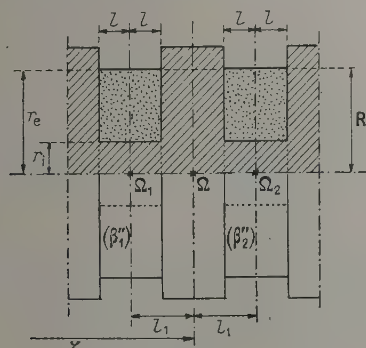


Fig. 4.

du milieu Ω du segment $\Omega_1 \Omega_2$. La f. é. m. induite dans chacune des deux bobines s'obtient par l'expression (8), où B', B''', ... ont les valeurs relatives aux points Ω_1, Ω_2, d'abscisses $z \pm l_1$. Les deux bobines sont montées en opposition. La f. é. m. résultante E''_1 s'obtient en faisant la différence des f. é. m. induites dans chacune des deux bobines β''_1 et β''_2, après avoir remplacé les fonctions B', B''', ... aux points $z \pm l_1$ par leurs développements en série de Taylor (3). On trouve

$$E''_1(z) = \frac{N}{3} \pi R^2 \omega Z\, 2\, l_1 \times \Big[B'' + \Big(\frac{l_1^2 + l^2}{6} - \frac{3 R^2}{40} \Big) B^{(4)} + \Big(\frac{l_1^4 + l^4}{120} + \frac{R^4}{448} + \frac{l_1^2 l^2}{36} - \frac{R^2 (l_1^2 + l^2)}{80} \Big) B^{(6)} + \dots \Big], \quad (10)$$

E''_1 sera proportionnel à B'', au terme correctif en $B^{(6)}$ près, si l'on a $\frac{3 R^2}{40} = \frac{l_1^2 + l^2}{6}$. Nous avons adopté $l_1 = 2\, l$, de sorte que cette condition devient

$$R = \frac{10}{3}\, l = 3{,}333\, l. \quad (11)$$

Les bobines sont enroulées, sous le microscope, dans des gorges portées par le même cylindre de plexiglass que ci-dessus. Leurs caractéristiques sont les suivantes : $l = 0{,}2$ mm, $l_1 = 2\, l = 0{,}4$ mm, $R = 0{,}66$ mm ($r_i < 0{,}2$ mm), $N = 257$. Elles satisfont à la condition (11). L'erreur relative due aux dimensions des bobines a pour valeur (les longueurs étant exprimées en millimètres)

$$|\varepsilon| = 0{,}165\, l^4 \frac{B^{(6)}}{B} \cong 2{,}64 \cdot 10^{-4} \frac{B^{(6)}}{B}.$$

Elle est complètement négligeable devant les autres erreurs expérimentales.

La construction soignée des bobines exploratrices ci-dessus est assez délicate. Je tiens à remercier ici tout particulièrement M. L. Durrieu, grâce à qui leur réalisation ne présente actuellement aucune difficulté.

Description du dispositif. — 1° Les figures 5 et 6 ci-dessous représentent la tige de verre (5)

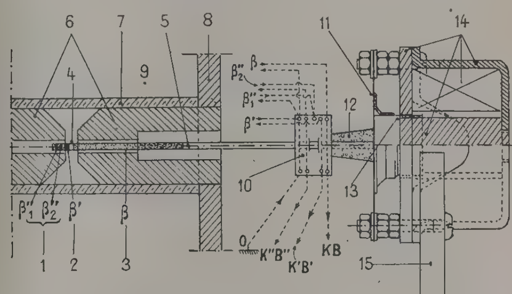


Fig. 5.

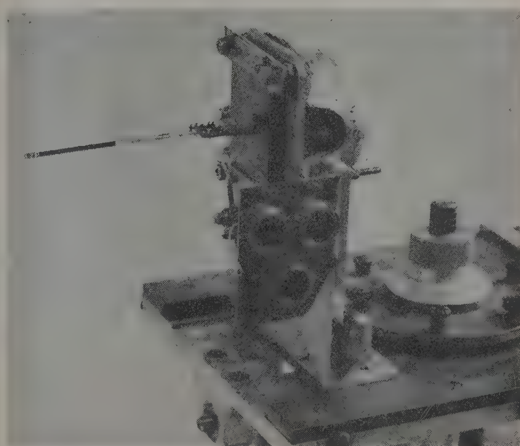


Fig. 6.

portant les bobines, fixée sur le système vibrant. Ce dernier est un haut-parleur électrodynamique dont on n'a conservé que l'électro-aimant (14) et la bobine mobile (13). La membrane a été remplacée par la lame d'acier (11). La tige (5) est fixée sur cette lame au moyen du petit bouchon de liège (12). (4) est le téton de plexiglass por-

tant les bobines β′ et β″. Les fils provenant de ces bobines et du solénoïde β sont soudés à de petites cosses fixées sur la languette de presspahn (10). Ces cosses sont réunies par un fil blindé aux bornes marquées *B*, *B′*, *B″* (*fig.* 6), où l'on connecte successivement le millivoltmètre de mesure.

L'électroaimant (14) est fixé sur un support (15) porté par un chariot à glissière. Celui-ci (*fig.* 6), mû par une vis dont le pas est de 1 mm, permet de déplacer la tige (5) suivant son axe pour explorer le champ. Les déplacements sont mesurés soit au moyen d'un micromètre objectif, fixé sur le chariot

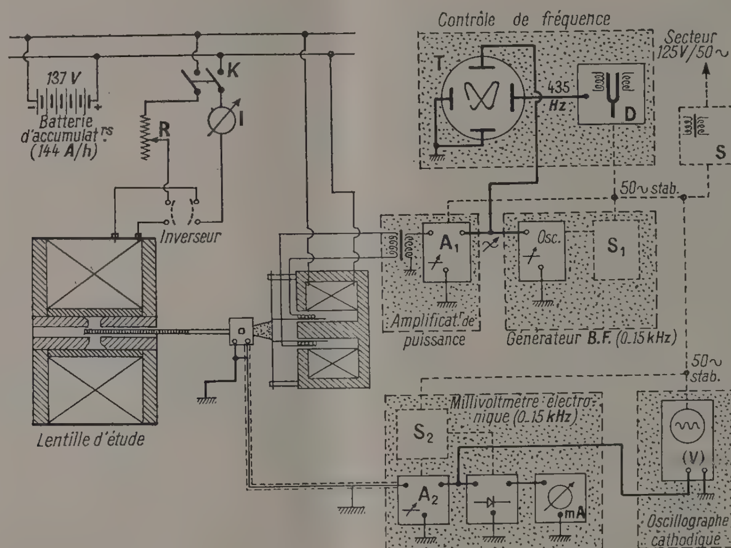


Fig. 7.

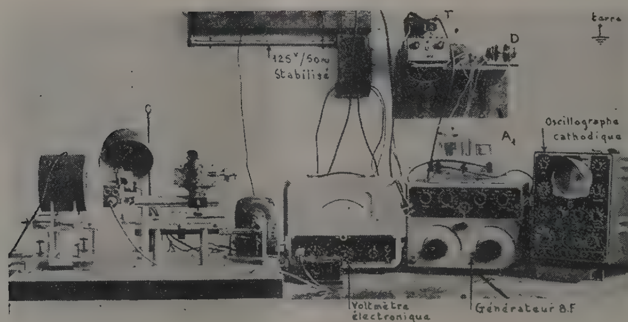


Fig. 8.

mobile et visé par un microscope à long foyer, soit par les tours et fractions de tour de la vis, lus sur un tambour gradué en 200 parties (voir *fig.* 8 ci-dessous).

2° Les figures 7 et 8 ci-dessus représentent un schéma et une photographie d'ensemble de l'appareillage. Toutes les tensions d'alimentation sont préalablement stabilisées par le stabilisateur S, pour éviter au maximum les variations de fréquence et d'amplitude au cours d'une mesure. Les vibrations, de fréquence voisine de 1 000 p/s, sont entretenues au moyen du générateur B. F. (osc.) possédant le stabilisateur électronique supplémentaire S_1. Ce générateur est relié à la bobine mobile (13) du système vibrant par l'intermédiaire de l'amplificateur de puissance A_1. La fréquence peut être contrôlée au moyen de courbes de Lissajous, obtenues sur un petit tube à rayons cathodiques T, à partir de la tension issue du générateur et de celle que fournit un diapason entretenu D. Pour contrôler l'amplitude on mesure, avec un voltmètre électronique, la f. é. m. fournie par un cristal piézo-

électrique (sel de seignette) dont on excite les vibrations au moyen de la tige (5) : une simple tête de « pick-up » du commerce, dont l'aiguille est piquée dans le bouchon (12), convient très bien.

Avec les bobines décrites ci-dessus, la sensibilité de la méthode est telle que les f. é. m. induites peuvent être mesurées aisément au moyen d'un voltmètre électronique. Celui que nous utilisons permet d'apprécier 1/200e mV. Cette f. é. m. correspond à une induction d'environ 4 gauss pour une fréquence de 1000 p/s et une amplitude $Z = 0{,}01$ mm. Cette sensibilité est très suffisante pour étudier les lentilles usuelles.

L'amplificateur A_2 du millivoltmètre, alimenté à travers un stabilisateur électronique supplémentaire S_2, possède une sortie accessible. Cette circonstance permet d'y brancher aisément soit un oscillographe cathodique afin de vérifier la forme de la f. é. m. mesurée, soit un appareil enregistreur, etc.

Emploi de la méthode et exemple de mesure. — 1° La méthode ci-dessus fournit aisément B, B' et B'' sur l'axe de la lentille, en valeurs relatives, par les relations $E_1 = KB$, $E'_1 = K'\,B'$; $E''_1 = K''B''$. K, K', K'' sont des constantes qu'il faut déterminer si l'on veut obtenir B, B' et B'' par exemple en gauss, gauss par millimètre, gauss par millimètre par millimètre. Pour éviter les mesures délicates de ω et de Z, intervenant dans ces constantes, on procède de la manière suivante.

Détermination de K. — Deux méthodes peuvent être utilisées.

a. On mesure l'aire Σ, comprise entre la courbe $E_1(z)$ construite à une échelle convenable, et l'axe des z :

$$\Sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} E_1 \,\mathrm{d}z = K \int_{-\infty}^{+\infty} B \,\mathrm{d}z.$$

La dernière intégrale est fournie soit par le théorème d'Ampère, si l'on connaît le nombre de spires de la lentille et le courant qui les traverse, soit par une mesure au galvanomètre balistique : le solénoïde β immobile, est disposé de manière que ses extrémités soient de part et d'autre de l'entrefer, dans des régions de champ nul ([3]). La variation du flux à travers ses spires, par inversion du courant dans la lentille a pour valeur

$$\Delta\Phi = 4\pi n r^2 \int_{-\infty}^{+\infty} B \,\mathrm{d}z.$$

b. On mesure directement B_0 au centre du champ, en déterminant au galvanomètre balistique la variation du flux d'induction $\Delta'\Phi$ à travers la bobine β', par inversion du courant dans la lentille :

$$\Delta'\Phi = \frac{N}{3}\pi R^2 2 B_0.$$

Détermination de K′ et K″. — Connaissant B elle se fait d'une manière tout à fait analogue à la première méthode de détermination de K. Pour K', on mesure l'aire Σ', comprise entre la courbe $E'_1(z)$ et l'axe des z, entre $-\infty$ et le centre du champ, par exemple :

$$\Sigma' = \int_{-\infty}^{0} E'_1 \,\mathrm{d}z = K' \int_{-\infty}^{0} B' \,\mathrm{d}z = K' B_0.$$

On procède exactement de même pour K''.

2° Dans la démonstration de la formule (10) ci-dessus, nous avons supposé que les deux bobines servant à la mesure de B'' avaient exactement la même surface totale $S = \frac{N}{3}\pi R^2$. En réalité, malgré tout le soin que l'on peut apporter à la fabrication du bobinage, il n'en est jamais ainsi; il existe toujours une petite différence de surface qui entraîne dans la mesure une erreur proportionnelle à B', B''', ...

Si l'on recommence le calcul qui nous a permis d'aboutir à la formule (10) en posant que les surfaces des deux bobines β''_1 et β''_2 sont respectivement $S_1 = S$, $S_2 = S + s$, avec $s \ll S$ ($s > 0$ ou < 0), on trouve comme amplitude de la f. é. m. résultante

$$E''_1 = \left(S + \frac{s}{2}\right)\omega Z 2 l_1 \left[B'' + \left(\frac{l_1^2 + l^2}{6} - \frac{3R^2}{40}\right)B^{(4)} + \dots\right] + s\omega Z\left[B' + \left(\frac{l^2}{6} - \frac{3R^2}{40} - \frac{l_1^2}{2}\right)B''' + \dots\right]. \qquad (12)$$

a. Dans un champ symétrique, la correction est immédiate : les dérivées paires et impaires de B sont respectivement des fonctions paires et impaires de z. On peut alors, numériquement ou graphiquement, séparer les résultats en une partie symétrique

$$E''_{1,S}(z) = \frac{1}{2}[E''_1(z) + E''_1(-z)] = \left(S + \frac{s}{2}\right)\omega Z 2 l_1 \left[B'' + \left(\frac{l_1^2 + l^2}{6} - \frac{3R^2}{40}\right)B^{(4)} + \dots\right] = E''_{1,S}(-z),$$

qui correspond à une mesure correcte avec deux surfaces rigoureusement égales, et en une partie antisymétrique.

$$E''_{1,A}(z) = \frac{1}{2}[E''_1(z) - E''_1(-z)] = s\omega Z[B' + \dots] = -E''_{1,A}(-z),$$

qui permet de déterminer la valeur et le signe du terme correctif s, lorsque B' et B'' sont connus.

b. Dans un champ dissymétrique, on peut utiliser une méthode semblable, mais en effectuant une

([3]) Cette condition n'est pas nécessaire. Dans certains cas (lentille fortement saturée), le champ peut avoir des valeurs non nulles aux extrémités A et A′, du solénoïde. On mesure alors l'aire Σ_1 comprise entre les points A et A′, et la variation de flux $\Delta_1\Phi$ correspondante.

autre série de mesures, avec la même fréquence et la même amplitude de vibration, après retournement de la lentille. On peut également mesurer l'aire

$$\Sigma'' = \int_{-\infty}^{0} E''_1 \, dz \quad \text{ou} \quad \int_{0}^{\infty} E''_1 \, dz,$$

l'origine O étant prise au point où B' s'annule ($B = B_{\max} = B_0$). On a alors

$$|\Sigma''| = s\omega Z B_0,$$

ce qui permet d'effectuer la correction quand B_0, B' et le signe de s sont connus.

3° La figure 9 représente, déterminée par cette

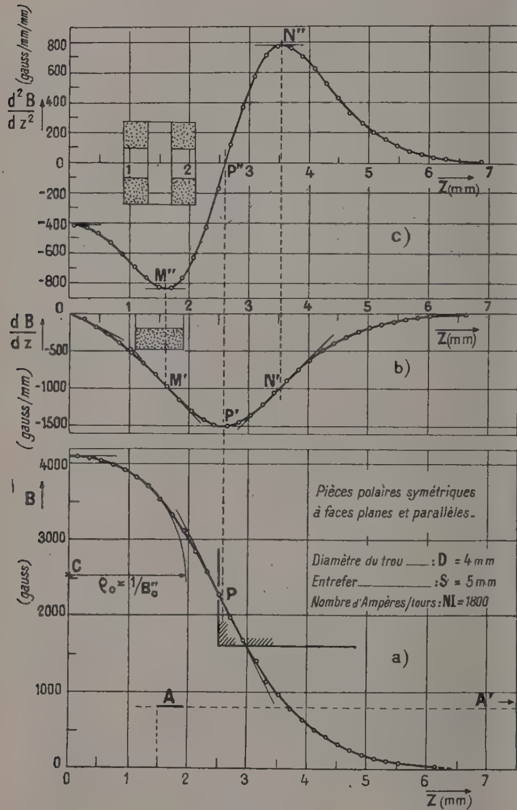


Fig. 9.

méthode, la répartition de B, B' et B'' sur l'axe d'une lentille symétrique non saturée. Les dimensions des pièces polaires et des bobines exploratrices sont précisées à l'échelle des z. On n'a dessiné que la moitié de la courbe puisque la lentille est symétrique.

La connaissance directe de B' et B'' permet de préciser la position des points d'inflexion P, M', N' et la pente en ces points. En outre, la connaissance de B'' permet de préciser la pente à l'origine de $B'(z)$, et de déterminer avec précision le rayon de courbure à l'origine de $B(z)$.

APPENDICE.

Expression de la f. é. m. induite dans une spire circulaire vibrant longitudinalement dans un champ de révolution de même axe.

1° Soit la spire circulaire C (*fig.* 10) de surface $S = \pi r^2$ placée dans un champ de révolution d'axe Oz. Par raison de symétrie, l'induction $\vec{B}$ est une fonction $B(\rho, z)$, indépendante de θ. Si l'on pose

$$B(0, z) = B, \qquad \frac{d}{dz} B(0, z) = B', \quad \ldots,$$

les expressions des composantes B_z et B_ρ de $\vec{B}$ au voisinage de l'axe s'écrivent

$$B_z(\rho, z) = B - \frac{\rho^2}{4} B'' + \frac{\rho^4}{64} B^{(4)} - \ldots, \qquad \text{(A.1)}$$

$$B_\rho(\rho, z) = -\frac{\rho}{2} B' + \frac{\rho^3}{16} B''' - \ldots \qquad \text{(A.2)}$$

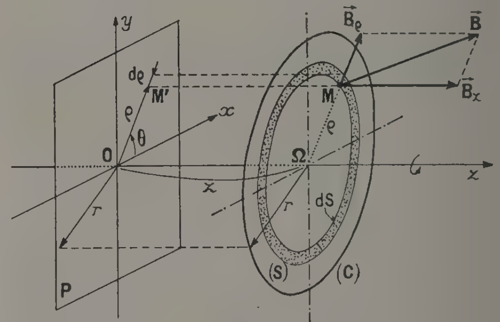


Fig. 10.

Si $\vec{n}$ désigne le vecteur unitaire de la normale extérieure à S, le flux du vecteur induction à travers la spire est

$$\varphi = \int_S (\vec{n} \cdot \vec{B}) \, dS.$$

La spire est perpendiculaire à Oz :

$$(\vec{n} \cdot \vec{B}) = B_z.$$

L'axe de la spire coïncide avec Oz :

$$dS = 2\pi\rho \, d\rho.$$

D'où, d'après (A.1) :

$$\varphi = 2\pi \int_0^r \rho B_z(\rho, z) \, d\rho$$

$$= S\left[B - \frac{r^2}{8} B'' + \frac{r^4}{192} B^{(4)} - \ldots\right]. \qquad (A.3)$$

2° Faisons osciller la spire parallèlement à Oz

d'un mouvement sinusoïdal d'amplitude Z et de pulsation ω autour de sa position moyenne Ω, d'abscisse z. A chaque instant la position de la bobine est repérée par son abscisse ζ qui, avec un choix convenable de l'origine des temps, peut s'écrire :

$$\zeta = z + Z\cos\omega t.$$

L'induction B au point Ω ainsi que ses dérivées

$$B^{(m)} = \frac{\mathrm{d}^m B}{\mathrm{d}z^m}$$

sont des fonctions de l'abscisse ζ considérée, donc du temps

$$B^{(m)}[\zeta(t)] = B^{(m)}(z + Z\cos\omega t). \qquad (A.4)$$

La f. é. m. induite dans la spire a pour expression, d'après (A.3)

$$e = -\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}t} = S\left[-\frac{\partial B}{\partial t} + \frac{r^2}{8}\frac{\partial B''}{\partial t} - \frac{r^4}{192}\frac{\partial B^{(4)}}{\partial t} + \ldots\right]. \qquad (A.5)$$

3° Z est petit par hypothèse. Développons l'expression (A.4) en série de Taylor

$$B^{(m)}(z + Z\cos\omega t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{Z^n}{n!} B^{(m+n)}(z)\cos^n\omega t. \qquad (A.6)$$

Exprimons $\cos^n\omega t$ en fonction des lignes trigonométriques des multiples de ωt, substituons dans (A.6), groupons les termes de même pulsation et dérivons par rapport au temps. Il vient

$$\frac{\partial}{\partial t} B^{(m)}(z + Z\cos\omega t) = -\sum_{p=1}^{\infty} p\,\omega\, C_p^{(m)}(z)\sin p\,\omega t, \qquad (A.7)$$

avec

$$C_p^{(m)} = \frac{\mathrm{d}^m C_p}{\mathrm{d}z^m},$$

$$C_1 = ZB'(z) + \frac{3}{4}\frac{Z^3}{3!}B'''(z) + \frac{5}{8}\frac{Z^5}{5!}B^{(5)}(z) + \ldots, \qquad (A.8)$$

$$C_2 = \frac{1}{2}\frac{Z^2}{2!}B''(z) + \frac{1}{2}\frac{Z^4}{4!}B^{(4)}(z) + \ldots, \qquad (A.9)$$

$$C_3 = \frac{1}{4}\frac{Z^3}{3!}B'''(z) + \frac{5}{16}\frac{Z^5}{5!}B^{(5)}(z) + \ldots, \qquad (A.10)$$

. . . .

Substituant dans (A.5), on obtient comme développement en série de Fourier de la f. é. m. induite :

$$e(r, z, t) = \sum_{p=1}^{\infty} e_p(r, z)\sin p\,\omega t. \qquad (A.11)$$

Avec les expressions suivantes des amplitudes e_p des termes successifs

$$\left.\begin{aligned} e_p(r, z) = p\,\omega\, S\Big[C_p(z) - \frac{r^2}{8}C''_p(z) \\ + \frac{r^4}{192}C_p^{(4)}(z) - \ldots\Big] \\ (p = 1, 2, 3, \ldots). \end{aligned}\right\} \qquad (A.12)$$

4° Si l'amplitude de vibration est assez petite pour que les termes en Z^2, Z^3, ..., soient négligeables devant le terme en Z, seul est important le terme fondamental du développement en série de Fourier qui s'écrit :

$$e_1(r, z) = \omega\pi r^2 Z\left[B'(z) - \frac{r^2}{8}B'''(z) + \frac{r^4}{192}B^{(5)}(z) - \ldots\right]. \qquad (A.13)$$

C'est la formule (1) utilisée ci-dessus.

Manuscrit reçu le 8 février 1954.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] DURANDEAU P. — *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 366.
[2] KLEMPERER O. et MILLER H. — *J. Sc. Instr.*, 1939, **16**, 121.
[3] FERT Ch. et GAUTIER P. — *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **233**, 148.
[4] GAUTIER P. — *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **235**, 361.

LETTRES A LA RÉDACTION

L'UTILISATION DES RAIES INTERDITES DE L'HÉLIUM A LA MESURE DES NIVEAUX 4F, ET DE L'ÉCART SINGULETS-TRIPLETS

Par Mlle Anne-Marie PILON,
Laboratoire Aimé Cotton, C.N.R.S., Bellevue.

La position des niveaux F du spectre de l'atome neutre d'hélium était donnée depuis longtemps, par des mesures peu précises sur les raies infrarouges des séries fondamentales $3D - nF$, ce qui introduisait des erreurs atteignant 15 pour 100 de leurs distances aux niveaux voisins D de même nombre quantique principal.

Récemment C. J. Humphreys et H. J. Kostkowski [1] ont beaucoup amélioré ces mesures infrarouges et attribué de nouvelles valeurs aux niveaux F. Mais, l'étude des raies permises, seules, ne donne les distances $nD - nF$ que par différence entre les nombres d'ondes de raies étudiées séparément, et l'utilisation des niveaux fournis par les tables revient à écrire :

$$nD - nF = (nD - 2P) + (2P - 3D) + (3D - nF).$$

Une précision meilleure peut donc être attendue de l'évaluation directe de l'intervalle $nD - nF$ en étudiant simultanément les transitions interdites $2P - nF$ et les transitions permises $2P - nD$. De cette façon on mesure la différence des nombres d'ondes des raies $2P - nF$ et $2P - nD$, directement, sans passer par la mesure de ces nombres d'ondes eux-mêmes.

Cette étude avait déjà été faite au laboratoire, par photographie [2], elle a été reprise par une méthode photoélectrique, en ce qui concerne les intervalles $4D - 4F$, au moyen des raies :

$$\begin{cases} 2\,{}^1P - 4\,{}^1D : & 4921{,}93\ \text{Å}, \\ 2\,{}^1P - 4\,{}^1F : & 4920{,}59\ \text{Å}, \end{cases}$$

$$\begin{cases} 2\,{}^3P - 4\,{}^3D : & \begin{cases} 4471{,}479\ \text{Å}, \\ 4471{,}681\ \text{Å}, \end{cases} \\ 2\,{}^3P_{1,2} - 4\,{}^3F : & 4470{,}07\ \text{Å}. \end{cases}$$

(Les déplacements par effet Stark des niveaux F sont négligeables dans les conditions de l'expérience.)

Cette méthode donne un enregistrement direct des intensités, permet de mieux localiser une raie faible et dissymétrique, située dans les pieds d'une raie forte, et échappe à des inconvénients tels que la répulsion photographique.

Il est, en effet, possible de changer la longueur du tube-source vu en bout, au cours de l'enregistrement :

— un petit tube (5 cm) donne la raie permise, forte, mais suffisamment fine, car peu auto-absorbée;

— un grand tube (2 m) donne la raie interdite, faible, mais suffisamment intense, la raie forte voisine étant alors très auto-absorbée et affaiblie en valeur relative.

Le même procédé est utilisé pour la raie d'intercombinaison $2\,{}^3P - 3\,{}^1D$ (5 874,81 Å) voisine de la raie jaune, ce qui fournit la valeur de l'intervalle $3\,{}^1D - 3\,{}^3D$ et la situation relative des systèmes de triplets et de singulets.

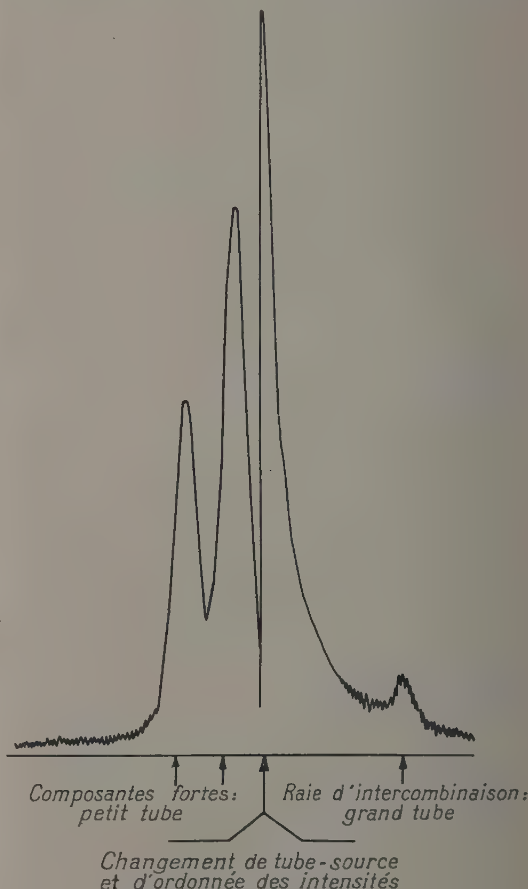


Fig. — Enregistrement de la raie jaune 5 875 Å.

Les enregistrements photoélectriques ont été faits avec le dispositif à double faisceau dont est muni le grand spectrographe à prisme de liquide de

Bellevue [3]; les spectres de référence étaient : pour les raies verte et bleue, celui du fer, pour la raie jaune, celui du néon, Les intensités de courant continu dans le tube à décharge (diamètre, 7 mm) étaient d'environ 300 mA.

Dans le tableau, les résultats sont comparés à ceux, précédemment admis, des tables de Ch. E. Moore [4], à ceux de P. Jacquinot, et de C. J. Humphreys et H. J. Kostkowski.

	$\Delta\sigma$ (cm^{-1}).		
	$4d^1D - 4^1F$.	$4d^3D - 4f^3F$.	$3d^1D - 3d^3D$.
Ch. M.........	6,53	7,78	3,32
P. J...........	5,60	7,49	3,27
H et K.........	5,50	7,46	–
A-M. P........	5,53	7,14	3,39

Manuscrit reçu le 3 juin 1954.

[1] Humphreys C. J. et Kostkowski H. J. — *J. Res. N.B.S.*, 1952, **49**, 73, R.P. 2345.
[2] Jacquinot P. — *C. R. Acad. Sc.*, 1939, **208**, 1896.
[3] Brochard J. et Jacquinot P. — *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 131.
[4] Moore Charlotte E. — Atomic Energy Levels, *N.B.S. Circular* 467, 1949, **1**.

LE COMPORTEMENT DES COMPTEURS DE GEIGER-MÜLLER A GRAPHITAGE EXTERNE AUX TAUX DE COMPTAGE ÉLEVÉS

Par M. Daniel Blanc,
Laboratoire de Physique atomique et moléculaire du Collège de France.

Les compteurs à graphitage externe en verre « novo » décrits par R. Maze [1] ont été construits pour des recherches sur les rayons cosmiques, c'est-à-dire pour des taux de comptage peu élevés. Leur comportement sous irradiation intense n'a pas, jusqu'ici, été précisé. A mesure qu'augmente la vitesse de comptage, le seuil de Geiger s'élève et la région de semi-proportionnalité s'élargit; par contre, la stabilité demeure parfaite, la pente diminue progressivement et la longueur de palier augmente; c'est pourquoi, même alors, ces compteurs gardent beaucoup d'intérêt.

Les effets observés sont entièrement explicables si l'on fait intervenir le système résistance-capacité auquel équivaut la coque de verre. Pour le vérifier, nous avons étudié un compteur à cathode interne (20th Century Electronics, modèle G-26, longueur efficace de 25 cm, diamètre de 3,6 cm), en intercalant entre sa cathode et la masse un système $R = 50\,\text{M}\Omega$, $C = 3\,000$ u. é. s. en parallèle. La figure 1 résume les résultats obtenus sous irradiation γ (0,5 MeV) pour 332 000 impulsions/mn au seuil de Geiger; le palier normal (1) se transforme en (2) lorsqu'on intercale le système *R-C*. La courbe (1) présente un seuil de 1140 V, un palier de 175 V ayant, en son milieu, une pente de 14 pour 100 par 100 V. Pour (2), le seuil est de 1425 V, mais le palier a une longueur de 750 V et une pente de 3,25 pour 100 par 100 V en son milieu. Avec un compteur à cathode externe dont la coque de verre présente une résistance et une capacité de cet ordre de grandeur, on obtient, sous la même irradiation, un palier identique à la courbe (2).

Par suite, pour limiter l'élévation du seuil de Geiger avec le taux de comptage, il faudra utiliser un verre de résistivité inférieure à celle du « novo »; on améliorera, de plus, le fonctionnement à basses températures. Nous avons choisi le verre type « UVK-1 » (verreries de Bagneaux); sa résistivité à 50° C est de $4{,}67.10^{10}$ Ω-cm alors que, à la même température, le « novo » présente une résistivité de $4{,}27.10^{11}$ Ω-cm.

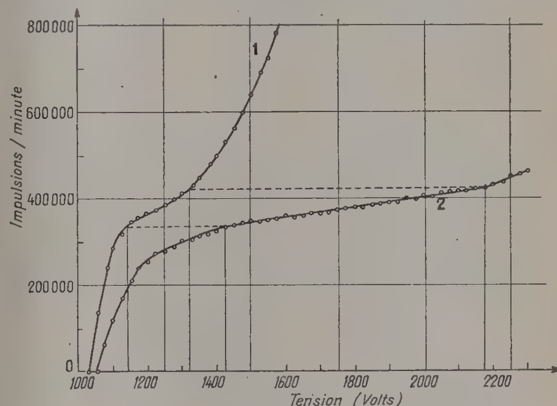


Fig. 1. — Paliers d'un compteur à cathode interne avec, (2), et sans, (1), système *R-C* entre la cathode et la masse.

Nous avons fabriqué une série de compteurs en UVK-1 de 1, 2 et 3 cm de diamètre, avec un rendement de 100 pour 100. La stabilité, la longueur de palier sont aussi bonnes que pour le verre « novo ». Les sorties restent en copperclad et les extrémités du compteur en « novo », qui se soude directement au cylindre d'UVK-1.

La figure 2 donne l'augmentation du seuil de Geiger avec le taux de comptage (pris pour ce seuil), obtenue avec une échelle de 10 000 Mesco ECG-4 (temps de résolution de 0,6 μs) et un préamplificateur Mesco PAS (seuil de 1 V). La courbe 1 correspond à un compteur UVK-1 ayant un diamètre intérieur de 2,75 cm, une épaisseur de paroi de 1,25 mm, une anode (tungstène) de 0,1 mm de diamètre, une longueur graphitée de 17 cm. La courbe 2 correspond à un compteur « novo » ayant un diamètre intérieur de 2,8 cm, une épaisseur de paroi de 1 mm, une anode de 0,1 mm de diamètre, une longueur graphitée de 16 cm. Nous avons donné précédemment [2] la variation du seuil de Geiger pour des compteurs « novo » de petit diamètre.

Les remplissages sont constitués de méthylal sous la pression de 1 cm de mercure et d'argon sous la pression de 8 cm de mercure. La température est, pour toutes les mesures, de 20° C.

Les phénomènes observés s'expliquent ainsi : pour des taux de comptage modérés, l'apport de charge sur la paroi interne du cylindre de verre est faible dans la région de semi-proportionnalité puisque

les impulsions y sont de très petite taille; on explique parfaitement le mécanisme du compteur en lui appliquant les formules de Wilkinson [3], c'est-à-dire en posant que la charge électrique portée par chaque impulsion est nulle pour le seuil de Geiger [4]. Par contre, si le nombre d'impulsions par unité de temps est très grand, la paroi interne de la coque de verre commence à se charger dès le début de la région de proportionnalité limitée, son potentiel par rapport à la masse augmente et il en résulte que le seuil de Geiger extérieur est repoussé vers les hautes tensions.

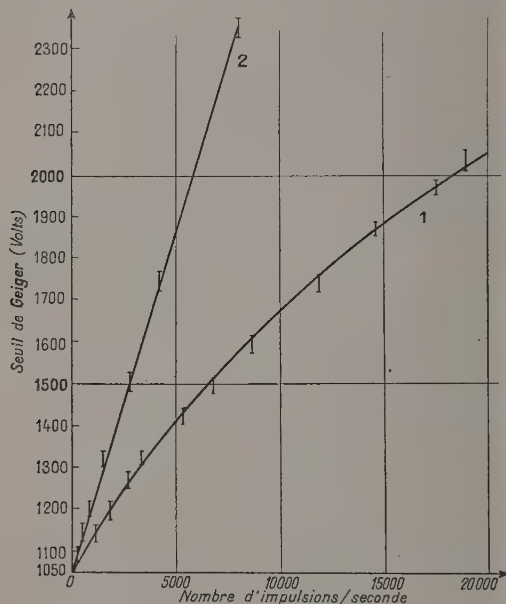


Fig. 2.

Ainsi la courbe (2) de la figure 1 correspondrait à un compteur à graphitage externe dans lequel la surface interne du verre serait à un potentiel de 285 V par rapport à la face externe, lorsqu'on atteint le seuil de Geiger.

Nous préciserons ultérieurement le mécanisme du fonctionnement ainsi que les effets de température pour les compteurs du type UVK-1.

Manuscrit reçu le 8 juin 1954.

[1] Maze R. — *J. Physique Rad.*, 1946, **6**, 164.
[2] Blanc D. — *J. Physique Rad.*, 1954, **7**, 590.
[3] Wilkinson D. H. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1417.
[4] Blanc D. et Zyngier H. — *J. Physique Rad.*, 1954, **1**-A, 1.

THÉORIE MÉSIQUE PSEUDOSCALAIRE ET COUPLAGE INTERMÉDIAIRE

Par M. Maurice Jean,

Laboratoire Curie, Institut du Radium, Paris.

L'extension de la théorie du couplage intermédiaire de Tomonaga [1] à la théorie du méson pseudoscalaire a été envisagée, pour le nucléon libre [2] par Matthews et Salam [3]. Ces auteurs tiennent compte du recul d'une manière non relativiste et éliminent les divergences par une coupure correspondant à la masse M du nucléon. Pour obtenir un modèle plus proche de la réalité ils étendent leur méthode au cas où une paire de nucléon-antinucléon peut exister dans le nuage. Cependant leur généralisation de l'approximation de Tomonaga ne permet pas de tenir compte de la corrélation des moments angulaires des mésons du nuage. Nous considérons ici un autre modèle offrant une possibilité d'application de la méthode de Tomonaga. C'est celui qu'on déduit de la théorie pseudoscalaire par la transformation de Dyson. Il est bien connu que dans la limite où l'on néglige le recul des nucléons on obtient une densité d'hamiltonien dont les premiers termes sont

$$\frac{G}{2M}\boldsymbol{\sigma}.\boldsymbol{\nabla}\,\Phi(x)\,\rho(x)+\frac{G^2}{2M}\Phi^2(x)\,\rho(x),$$

où Φ est l'opérateur du champ de méson et ρ la densité de nucléon. Une partie des effets dus aux paires est contenue dans le second terme et l'on sait que cette interaction qui correspond à un nuage de mésons dans des états s, peut être traitée exactement par une méthode due à Wentzel [4]. Le premier terme qui correspond à des mésons dans des états p décrit des effets analogues à ceux considérés dans le paragraphe 3 de la référence [3]. C'est à lui que nous nous intéresserons plus particulièrement, toujours pour le nucléon libre (et mésons neutres).

Dans l'espace des impulsions nous écrivons notre hamiltonien sous la forme

$$\left.\begin{aligned}&\frac{1}{2}\int \mathrm{d}^3k\,\{\Pi^*(k)\,\Pi(k)+\Phi^*(k)\,\omega^2(k)\,\Phi(k)\}\\&\qquad-\frac{g}{2M}\int \mathrm{d}^3k\,i\boldsymbol{\sigma}.\mathbf{k}\,\Phi(k),\\&g=G(2\pi)^{-\frac{3}{2}}.\end{aligned}\right\}\quad(1)$$

Nous généralisons l'approximation de Tomonaga en supposant que tous les mésons du nuage sont dans un même état d'énergie, mais en tenant compte de la dégénérescence due au fait que ces mésons sont dans un état de moment orbital $l=1$. Nous posons donc [5]

$$\left.\begin{aligned}&\Phi(k)=i\mathbf{q}.\mathbf{k}\,\varphi(k),\qquad \Pi(k)=-i\mathbf{p}.\mathbf{k}\,\varphi^*(k),\\&\text{avec}\qquad [q_i,\,p_j]=i\,\delta_{ij}.\end{aligned}\right\}\quad(2)$$

Dans ces conditions (1) devient

$$\left.\begin{aligned}&H=\frac{1}{2}(\mathbf{p}^2+\Omega^2\mathbf{q}^2)+V\boldsymbol{\sigma}.\mathbf{q},\\&\text{avec}\\&\Omega^2=\frac{1}{3}\int^{A}\mathrm{d}^3k\,k^2\,\omega^2(k)\,|\varphi(k)|^2\\&\text{et}\\&V=\frac{g}{2M}\,\frac{1}{3}\int^{A}d^3k\,k^2\,\varphi(k),\end{aligned}\right\}\quad(3)$$

où A est le moment correspondant à la coupure.

En introduisant les opérateurs de création a^* et d'absorption a suivant :

$$\left.\begin{aligned} &q = \Omega^{-\frac{1}{2}} 2^{-\frac{1}{2}}[a + a^*], \qquad p = i\Omega^{+\frac{1}{2}} 2^{-\frac{1}{2}}[a^* - a] \\ \text{et} \\ &[a_i, a_j^*] = \delta_{ij} \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

et en prenant Ω comme unité d'énergie on obtient l'hamiltonien réduit [6]

$$H_r = a^*.a + b\sigma(a^* + a), \qquad \text{avec} \quad b = 2^{-\frac{1}{2}} V \Omega^{-\frac{3}{2}}. \quad (5)$$

Nous nous limitons maintenant à un nucléon libre de moment angulaire total $J = \frac{1}{2}$. Il en résulte que le nuage interviendra globalement dans les deux états de moment angulaire $L = 0$ et $L = 1$. Nous introduisons alors les vecteurs de base [7]

$$|2n\rangle = [(2n+1)!]^{-\frac{1}{2}}(a^*.a^*)^n\,|0, s\rangle, \qquad (6a)$$

$$|2n+1\rangle = [(2n+1)!\,(2n+3)]^{-\frac{1}{2}}(\sigma.a^*)\,(a^*.a^*)^n|0, s\rangle, \quad (6b)$$

$|0, s\rangle$ vecteur du vide, nucléon nu dans état de spin s, qui sont vecteurs propres des opérateurs, N, nombre de mésons et L, moment orbital du nuage, correspondant aux valeurs propres $N = 2n$ et $L = 0$ pour (6 a) et $N = 2n + 1$ et $L = 1$ pour (6 b). Ces deux vecteurs sont tous deux vecteurs propres de l'opérateur moment angulaire total J pour la valeur propre $J = \frac{1}{2}$. Le vecteur d'état Ψ décrivant le système, s'écrit alors :

$$\Psi = \sum_{n=0}^{\infty} C_{2n}\,|2n\rangle + C_{2n+1}\,|2n+1\rangle. \qquad (7)$$

Nous avons choisi comme vecteur d'essai celui qui se déduit de (7) en posant $C_\nu = e^{-\frac{\beta^2}{2}} \frac{\beta^\nu}{\sqrt{\nu!}}$, le paramètre β étant déterminé par la méthode variationnelle. Dans ces conditions l'énergie réduite

$$\varepsilon = \frac{E}{\Omega} = (\Psi\,|\,H_r\,|\,\Psi)$$

devient

$$\varepsilon = \beta^2 + 2b\beta\left\{1 + \sum_\nu \left(\sqrt{\frac{2\nu+3}{2\nu+1}} - 1\right) e^{-\beta^2}\frac{\beta^{4\nu}}{(2\nu)!}\right\}, \quad (8)$$

l'expression $\sqrt{\frac{2\nu+3}{2\nu+1}} - 1$ peut être approchée par $\frac{1}{2\nu+1} - \frac{0{,}536}{(2\nu+1)(2\nu+2)}$ [8] ce qui permet d'exprimer ε sous la forme

$$\varepsilon = \beta^2 + 2\frac{b}{\beta}e^{-\beta^2}\left\{\operatorname{sh}\beta^2 - \frac{0{,}536}{\beta^2}(\operatorname{ch}\beta^2 - 1)\right\}. \quad (9)$$

Cette expression a été variée pour diverses valeurs de b et les résultats [9] sont rapportés dans les courbes ci-contre.

On vérifie que notre généralisation de l'approximation de Tomonaga donne les résultats corrects dans les limites du couplage faible et du couplage fort. Il est remarquable que pour des valeurs de $\frac{G_2}{4\pi}$ de l'ordre de 10, le nombre de mésons du nuage jouant un rôle appréciable soit encore limité à deux (pour une coupure à $A = M$). Il est peu probable que l'introduction de la charge des mésons modifie notablement ces conclusions. Le modèle proposé [10] pour calculer le potentiel nucléaire non relativiste doit pouvoir être amélioré en traitant le terme en $\frac{\cdot}{\cdot}$. ▼

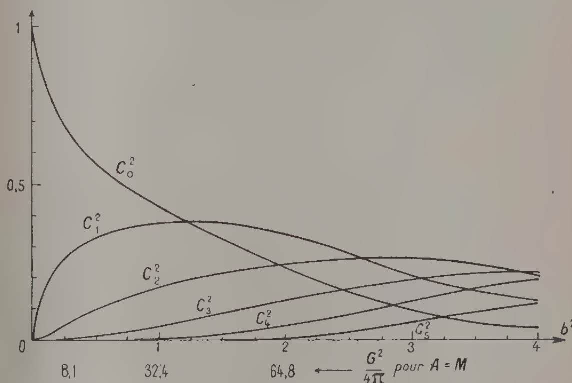


Fig. 1. — Poids des premières composantes du vecteur d'état.
(Probabilité de trouver n mésons dans le nuage.)

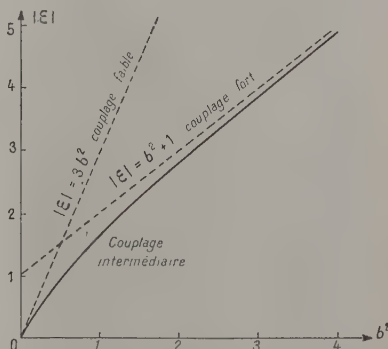


Fig. 2. — Valeur absolue de l'énergie réduite.

par une approximation de Tomonaga limitée à quelques mésons.

Manuscrit reçu le 9 juin 1954.

[1] Tomonaga S. — *Prog. Théor. Phys.*, 1947, **2**, 6.
[2] Nucléon nu + nuage.
[3] Matthews P. T. et Salam A. — *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 715.
Voir aussi Harlow F. H. et Jacobsohn B. A. — *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 333.
[4] Wentzel G. — *Helv. Phys. Acta*, 1942, **15**, 11.
[5] Les unités sont telles que $\hbar = c = 1$.
[6] On a négligé la contribution de l'énergie du vide.
[7] Les propriétés de symétrie du vecteur d'état, font que ces deux types de vecteurs de base interviennent seuls.
[8] Choisie pour donner la valeur exacte pour $\nu = 0$.

[9] On est conduit à choisir $\varphi(k) \approx \omega^{-2}(k)$ ce qui permet d'évaluer $b^2 \approx \left(\frac{G^2}{4\pi}\right)\left(\frac{1}{6\pi\sqrt{3}}\right)\left(\frac{A}{M}\right)^2$ en fonction de la constante de couplage.
[10] JEAN M. — *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **238**, 565.

SUR LE POUVOIR INDUCTEUR SPÉCIFIQUE ET L'INDICE DE RÉFRACTION DE SOLUTIONS DE CORPS POLAIRES (NITROBENZÈNE, ACÉTONE, DICHLORÉTHANE) DANS UN SOLVANT NON POLAIRE (BENZÈNE)

Par MM. R. ARNOULT et J. FONTAINE,
Laboratoire de Radioélectricité,
Faculté des Sciences de Lille.

Pour le réglage d'appareils destinés à l'étude de substances diélectriques, il est commode de disposer d'une série de corps de pouvoir inducteur spécifique connu. Il est classique d'utiliser des solutions, plus ou moins concentrées, de substances polaires dans des solvants non polaires. Nous avons réalisé des solutions de nitrobenzène, d'acétone, et de dichloréthane dans le benzène; nous les désignerons dans ce qui suit par N, A et D.

La concentration molaire f_2 du corps polaire (1) variait de 0,0005 à 0,647 pour N, de 0,005 à 0,642 pour A et de 0,018 à 0,345 pour D. Le pouvoir inducteur spécifique ε a été mesuré, à 20° C, par la méthode des doubles battements [1], à la fréquence de 1 MHz. On a mesuré également l'indice de réfraction n_D au réfractomètre de Pulfrich.

1. Nous avons constaté qu'à la précision des mesures effectuées (0,5 pour 100 sur ε; 0,5 pour 1000 sur n_D) *le pouvoir inducteur spécifique et l'indice de réfraction peuvent être représentés, à toutes les concentrations, par des expressions quadratiques en* f_2. En désignant par ε_1, n_1 et ε_2, n_2 les valeurs de ε et n_D pour le solvant non polaire et pour le corps polaire purs et par f_1 et f_2 les concentrations molaires ($f_1 + f_2 = 1$) on peut écrire ceci sous la forme

$$\varepsilon_{1,2} = \varepsilon_1 f_1 + \varepsilon_2 f_2 - K f_1 f_2,$$
$$n_{1,2} = n_1 f_1 + n_2 f_2 + K' f_1 f_2,$$

avec

$K = 10,3$ $K' = 0,01$ pour N;
$K = 8,5$ $K' = 0,01$ pour A

et

$K = 4,1$ $K' = 0,004$ pour D.

2. On sait que pour calculer le moment électrique de la molécule polaire on doit d'abord déterminer la limite $P_{2\infty}$ de la polarisation molaire pour une dilution infinie ($f_2 \to 0$).

(1) Rappelons que si l'on ajoute une masse m_2 d'un corps 2, de masse moléculaire M_2, à une masse m_1 d'un corps 1, de masse moléculaire M_1, on a par définition :

$$f_2 = \frac{\frac{m_2}{M_2}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}} = \frac{m_2 M_1}{m_1 M_2 + m_2 M_1}.$$

On a, pour la solution :

$$P_{1,2} = \frac{\varepsilon_{1,2} - 1}{\varepsilon_{1,2} + 2}\,\frac{M_{1,2}}{d_{1,2}} = P_1 f_1 + P_2 f_2,$$

en remplaçant dans cette expression $M_{1,2}$ par $M_1 f_1 + M_2 f_2$, $d_{1,2}$ par $\frac{M_1 f_1 + M_2 f_2}{\frac{M_1 f_1}{d_1} + \frac{M_2 f_2}{d_2}}$, P_1 par $\frac{\xi_1 + 1}{\xi_1 + 2}\,\frac{M_1}{d_1}$

et $\varepsilon_{1,2}$ par $\varepsilon_1 f_1 + \varepsilon_2 f_2 - K f_1 f_2$ on obtient

$$P_2 = \frac{M_1}{d_1} f_1 \frac{3(\varepsilon_2 - \varepsilon_1 - K f_1)}{(\varepsilon_1 f_1 + \varepsilon_2 f_2 - K f_1 f_2 + 2)(\varepsilon_1 + 2)} + \frac{M_2}{d_2}\,\frac{\varepsilon_1 f_1 + \varepsilon_2 f_2 - K f_1 f_2 - 1}{\varepsilon_1 f_1 + \varepsilon_2 f_2 - K f_1 f_2 + 2} \quad (1)$$

et

$$P_{2\infty} = \frac{M_1}{d_1}\,\frac{3(\varepsilon_2 - \varepsilon_1 - K)}{(\varepsilon_1 + 2)^2} + \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2}\,\frac{M_2}{d_2}. \quad (2)$$

Une discussion de l'erreur montre que la valeur $P_{2\infty}$ ainsi *calculée* est plus précise que celle usuellement fournie par l'extrapolation des données expérimentales obtenues à de très faibles concentrations, les erreurs commises sur celles-ci pouvant être considérables.

L'expression (2) nous a donné : $P_{2\infty} = 369$ cm³ pour N, 173 pour A et 85 pour D, en bon accord avec des valeurs antérieurement publiées [2].

3. Nous avons constaté que la conductibilité (mesurée à la fréquence de 50 Hz) de solutions de nitrobenzène et d'acétone placées pendant plusieurs mois, en tubes scellés, dans un champ électrostatique de 260 V/cm avait diminué (celle de solutions témoins, placées hors du champ, restant pratiquement inchangée). Il en était de même pour le pouvoir inducteur spécifique des solutions de nitrobenzène. Cette évolution se présente comme un phénomène complexe; bien que toujours de même sens, les modifications observées étaient variables et n'ont pu être reliées de façon simple aux concentrations.

Manuscrit reçu le 13 juin 1954.

[1] BEDEAU F. — *Onde Élect.*, 1927, **6**, 36.
[2] SMITH J. W. et CLEVERDON D. — *Trans. Faraday Soc.*, 1949, **45**, 109-121.
PALIT Santi R. et BANERJEE Birendra Ch. — *Trans. Faraday Soc.*, 1951, **47**, 1299-1303.

DÉDUCTION DE LA FORMULE DE BIRÉFRINGENCE IONOSPHÉRIQUE D'APPLETON A PARTIR DE LA THÉORIE MAGNÉTOIONIQUE NON MAXWELLIENNE. CONDITIONS ET DOMAINE DE VALIDITÉ

Par MM. R. JANCEL et T. KAHAN
(Institut H. Poincaré, Sorbonne).

Les auteurs ont établi dans des travaux antérieurs [1] et en cours de publication [2] une théorie générale magnétoionique non maxwellienne des plasmas lorentziens. Nous nous proposons de montrer

ici rapidement que la formule de biréfringence inosphérique établie par Appleton [3] dans le cas où l'absorption est négligeable se déduit de nos formules générales en faisant les hypothèses approximatives suivantes :

1° L'ionosphère biréfringente (présence d'un champ magnétique) est assimilée à un plasma lorentzien.

2° La fonction de distribution des vitesses électroniques est maxwellienne (cas d'un champ électrique de faible intensité).

3° Le nombre de chocs ν est très petit par rapport à ω (pulsation de l'onde incidente); la validité de cette hypothèse a fait l'objet par ailleurs d'une discussion plus approfondie ([1] et [2]).

Nous tirons de notre théorie générale, la formule suivante pour l'indice de réfraction complexe :

$$Y^2 = \frac{\left\{\begin{matrix}(\varepsilon_{\mathrm{I}} + \varepsilon_{\mathrm{III}})(2\varepsilon_{\mathrm{I}} + \varepsilon_{\mathrm{III}} \sin^2\varphi) + \varepsilon_{\mathrm{II}}^2 \sin^2_\varphi \\ \pm\sqrt{[(\varepsilon_{\mathrm{I}} + \varepsilon_{\mathrm{III}})\varepsilon_{\mathrm{III}} + \varepsilon_{\mathrm{II}}^2]^2 \sin^4\varphi - 4\varepsilon_{\mathrm{I}}^2 \varepsilon_{\mathrm{II}}^2 \cos^2\varphi}\end{matrix}\right\}}{2(\varepsilon_{\mathrm{I}} + \varepsilon_{\mathrm{III}} \sin^2\varphi)}, \quad (1)$$

où φ désigne l'angle entre la normale à l'onde et le champ magnétique constant et où ε_{I}, $\varepsilon_{\mathrm{II}}$ et $\varepsilon_{\mathrm{III}}$ s'expriment de la manière suivante en fonction des intégrales G que nous avons définies dans [2] :

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_{\mathrm{I}} &= 1 - 4\pi\mu\left(G'_1 + i\frac{G_1}{\omega}\right) \# 1 - \frac{\Omega^2}{\omega^2}, \\ \varepsilon_{\mathrm{II}} &= -4\pi\mu\,\omega_{\mathrm{H}}\left(2G'_2 - i\frac{G_2}{\omega}\right) \# i\frac{\omega_{\mathrm{H}}}{\omega}\,\frac{\Omega^2}{(\omega^2 - \omega_{\mathrm{H}}^2)}, \\ \varepsilon_{\mathrm{III}} &= -4\pi\mu\left(G'_3 + i\frac{G_3}{\omega}\right) \# -\frac{\Omega^2\omega_{\mathrm{H}}^2}{\omega^2(\omega^2 - \omega_{\mathrm{H}}^2)}, \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

$\left(\text{où l'on a posé : } \mu = 8\pi n_2 e_2^2 \text{ et } \Omega^2 = \frac{4\pi n_2 e_2^2}{m_2}\right)$; le troisième membre de (2) représente des expressions approchées du second membre, obtenues à l'aide des hypothèses ci-dessus.

On vérifie qu'en portant ces résultats dans (1) on retrouve, par un calcul facile mais laborieux, la formule

$$n^2 = 1 - \frac{\Omega^2}{\left\{\begin{matrix}\omega^2 - \frac{1}{2}\frac{\omega^2\omega_{\mathrm{H}}^2}{\omega^2 - \Omega^2}\sin^2\varphi \\ \pm\sqrt{\omega^2\omega_{\mathrm{H}}^2\cos^2\varphi + \left[\frac{1}{2}\frac{\omega^2\omega_{\mathrm{H}}^2}{\omega^2 - \Omega^2}\sin^2\varphi\right]^2}\end{matrix}\right\}}; \quad (3)$$

c'est précisément la célèbre formule d'Appleton, sans terme de frottement phénomélogique. Notre formule générale (1) permet également d'établir l'indice de réfraction complexe pour le cas où l'absorption est différente de zéro. Pour ce faire on est amené à tenir compte des trois intégrales G_1, G'_2 et G_3 qui traduisent l'atténuation par les effets de chocs, ce qui revient à supprimer l'hypothèse 3° ci-dessus.

Elles permettent d'obtenir une évaluation exacte de l'affaiblissement ([1] et [2]), donc de l'absorption et conduisent ainsi à limiter la validité de la généralisation de la formule d'Appleton obtenue avec un terme phénoménologique de frottement, qui est loin de représenter les phénomènes observés.

Manuscrit reçu le 15 juin 1954.

[1] Jancel R. et Kahan T., *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 788, 1478 et 2045; *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 533; 1954, **15**, 26.
[2] Jancel R. et Kahan T., *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **238**, 995; *J. Physique Rad.* (sous presse) et *Nuovo Cimento* (sous presse).
[3] Appleton E. V., *J. Inst. Élect. Eng.*, Wireless section, 1932, **7**, 257.

SUR LA MESURE DE LA VITESSE DES ULTRASONS DANS LES LIQUIDES PAR DES INDICATEURS RADIOACTIFS

Par M. Ouang Te-Tchao,

École supérieure de Physique et de Chimie,
Laboratoire de M. Lucas.

Nous nous proposons de déterminer la vitesse des ultrasons dans les liquides par une nouvelle méthode basée sur la technique des indicateurs radioactifs. En effet, on sait que certaines matières actives peuvent être décelées à 1 pour 100 près, même en quantité très faible, de l'ordre de 10^{-15} g, par des détecteurs appropriés. Il est donc possible de mettre en suspension dans le liquide étudié, des particules radioactives en quantité assez faible pour que l'impureté du liquide soit négligeable et que la dispersion des ondes ultrasonores due à la présence de ces particules soit aussi négligeable. On crée ainsi dans le liquide des ondes stationnaires, et les nœuds où se concentrent les particules radioactives peuvent être détectés par un compteur, ou par un film photographique.

En pratique, le problème consiste à choisir des radioéléments convenables. Il est évident que les particules utilisées ne doivent pas être solubles dant le liquide étudié et que ces radioéléments doivent avoir une période convenable, par exemple de l'ordre de quelques semaines. D'autre part, pour obtenir un grand contraste entre les nœuds et les ventres, il est préférable d'utiliser des émetteurs β, ou β et γ. Les radioéléments tels que ^{35}S, ^{32}P, ^{24}Na, ^{131}I, ... semblent particulièrement indiqués.

Pour les essais préliminaires, nous avons utilisé une petite cuve en Al de $5 \times 40 \times 100$ mm³. La base est fermée par une feuille mince de mica. Cette cuve est placée dans un bain de pétrole où le quartz oscille à la fréquence de 710 kHz. Une faible quantité de poudre d'UO_3 est mise en suspension dans l'eau. On a placé à l'intérieur de la cuve un film directement contre la paroi. Le film a été retiré du liquide en vibration après 20 mn environ. Il faut conserver ce film dans l'obscurité pendant 3 jours pour que les particules radioactives collées contre la couche sensible aient le temps de l'impressionner suffisamment. La mesure de la distance des raies donne la longueur d'onde qui est de l'ordre de 2 mm. Il en résulte que la vitesse de propagation V est de 1420 m/s environ, ce qui est bien l'ordre de grandeur de la vitesse dans l'eau à la température ambiante.

Manuscrit reçu le 6 juillet 1954.

SUR LE RAPPORT γ DES CHALEURS SPÉCIFIQUES DU MÉTHANE SOUS PRESSION

Par MM. J. Noury et A. Lacam,

Laboratoire des Hautes Pressions,
Bellevue (Seine-et-Oise).

Dans une récente Note [1] nous avons donné les valeurs de la vitesse des ondes ultrasonores dans le méthane pour domaine de pression allant de 10 à 150 atm à la température de 25° C.

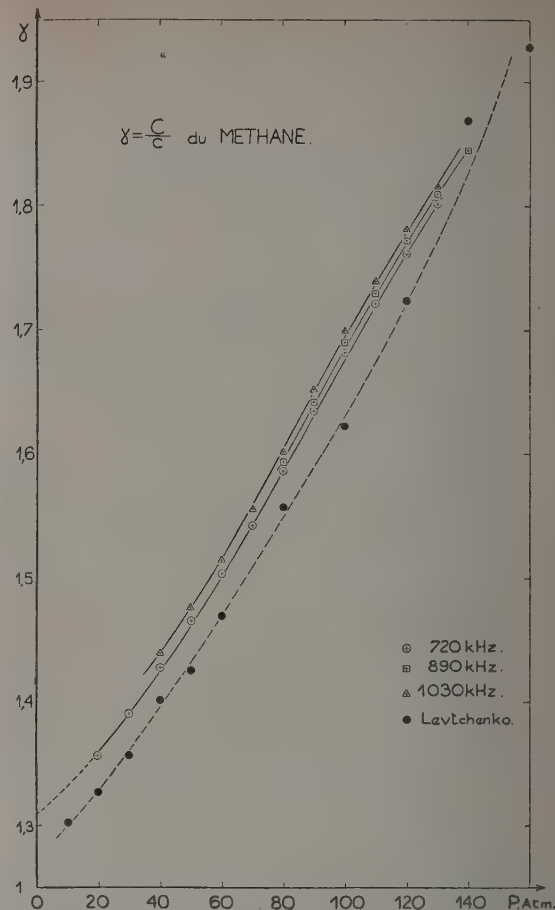
Comme pour les gaz étudiés précédemment [2], [3] nous avons calculé le rapport $\gamma = \frac{C}{c}$ en utilisant les valeurs de la vitesse des ultrasons et les équations d'état expérimentales de l'Institut van der Waals [4].

La précision obtenue 1,2 pour 100 est la même que précédemment. Ces résultats sont consignés dans la courbe ci-contre où ils sont comparés à ceux de Levtchenko [5] obtenus par une méthode purement thermodynamique.

Pour le domaine étudié on constate que le rapport γ croît en fonction de la pression. D'autre part nos valeurs obtenues aux différentes fréquences sont sensiblement groupées mais s'écartent d'une façon constante de celles de Levtchenko jusqu'à environ 120 atm. Il est difficile d'attribuer une signification au regroupement de toutes ces valeurs aux environs de 120 atm mais il convient de mentionner que Levtchenko n'a pas donné la précision de ses mesures.

Ceci semble néanmoins confirmer l'existence d'une légère dispersion déjà envisagée d'après l'examen des courbes de vitesse [1].

Manuscrit reçu le 15 juin 1954.



[1] Noury J. et Lacam A. — *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 301.
[2] Lacam A. et Noury J. — *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 589-590.
[3] Lacam A. et Noury J. — *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 2089-2041.
[4] Michels A. et Nederbragt W. — *Physica*, 1936, **3**, 569.
[5] Levtchenko G. T. — *J. Fiz. Khimii*, 1944, **18**, 453-465.

ERRATUM

Dans l'article intitulé : Le nucléide ^{28}Al et le nombre magique 14, par M. E. Nahmias, *J. Physique Rad.*, juillet-août-septembre 1954, **15**, 570, 2e colonne, 3e équation, lire :

$$Q = 4{,}70 \pm 0{,}07 \text{ MeV}.$$

COMMUNICATIONS

A LA

RÉUNION INTERNATIONALE DE SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE

Paris, 29 *juin*-3 *juillet* 1953

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 15, OCTOBRE 1954, PAGE 699.

APPLICATION DE L'EFFET RAMAN A L'ÉTUDE DES ACIDES RÉSINIQUES

Par LE-VAN-THOI,

Institut du Pin, Faculté des Sciences de Bordeaux (France).

1. Les acides résiniques, extraits des gemmes et colophanes de conifères, sont des acides hydrophénanthrène carboxyliques bien cristallisés; leurs dérivés, qui sont en général cristallisés, peuvent dans certains cas être des liquides très visqueux.

Nous avons d'abord essayé de déterminer les spectres Raman de quelques produits cristallisés (acides abiétique, *d*-pimarique) par la méthode des poudres microcristallines; le montage utilisé [1] est une légère variante de celui décrit par J. Cabannes, R. Lennuier et M[lle] M. Harrand [2]. Les spectres obtenus contiennent peu de raies, même après de très longues poses.

Avec des liquides purs, la diffusion est si intense qu'on obtient un fond continu noyant presque complètement les raies Raman [3]. Il en est de même des solutions dans divers solvants (éther sulfurique, benzène, alcool, sulfure de carbone, tétrachlorure de carbone, chloroforme, etc.). L'étude détaillée du phénomène montre que c'est la diffusion Rayleigh qui gêne l'obtention des spectres Raman convenables. L'effet Raman étant proportionnel au nombre de molécules dissoutes, l'intensité des raies Raman croît avec la concentration de la solution en acide résinique; on doit donc utiliser normalement des solutions saturées. Mais le fond continu de la lampe, fortement diffusé par la solution (diffusion polarisée), masque entièrement les raies Raman, et l'on obtient invariablement un spectre présentant un fond continu intense.

Cette diffusion non changée de longueur d'onde doit être attribuée aux fluctuations de concentration avec des molécules de soluté d'un poids moléculaire anormalement élevé. Si elle restait proportionnelle au nombre de molécules d'acide résinique dissoutes, comme on l'observe dans les solutions diluées de molécules ordinaires, son importance augmenterait dans les mêmes proportions que la diffusion Raman, et l'on ne gagnerait rien à modifier la concentration.

Mais l'étude de la variation de l'intensité de la diffusion Rayleigh avec la concentration nous a révélé une augmentation très rapide dès que celle-ci atteint une certaine valeur, 20 pour 100 dans le cas de l'acide abiétique en solution dans le tétrachlorure de carbone.

Soit c la concentration en acide abiétique de la solution tétrachlorocarbonique, R la constante de Lord Rayleigh de la solution, et R_0 celle du solvant. La différence $(R - R_0)$ représente l'accroissement de la diffusion due au soluté; elle a été déterminée, pour chaque concentration, avec le montage visuel de R. Lochet [4] pour les mesures relatives de la constante de Rayleigh. Voici les résultats obtenus (*fig.* 1) :

c	0,05	0,10	0,20	0,30
$(R - R_0).10^6$	5,8	9,8	10,2	350

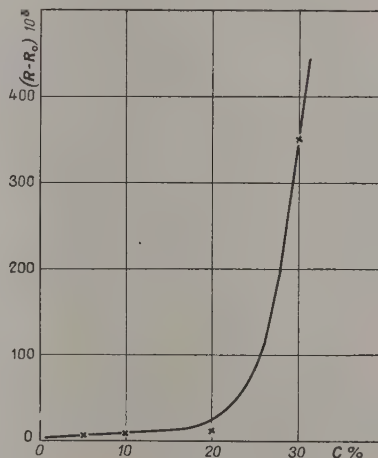


Fig. 1.

On voit que cet accroissement, quand on passe de c = 20 pour 100 à c = 30 pour 100, est 34 fois plus important que lorsqu'on passe du solvant pur à la solution à 20 pour 100. Par conséquent, malgré l'emploi d'écrans sur la lumière incidente pour minimiser le fond dans la région des raies Raman, on comprend que ce fond devienne gênant pour l'observation des raies Raman dès que la concentration dépasse 20 pour 100, car alors ce fond croît beaucoup plus vite avec la concentration que les raies Raman.

Supposons que nous doublions la concentration; en l'absence de tout fond continu Rayleigh, on rédui-

rait de moitié le temps de pose. Mais si l'on cherche à supprimer complètement ce fond par l'emploi d'écrans beaucoup plus monochromatiques que ceux que nous utilisons (nitrite de sodium en solution aqueuse, et iode en solution dans CCl_4), par exemple en augmentant l'épaisseur des cuves absorbantes, la raie excitatrice (4 358 Å) serait plus fortement réduite que dans le rapport $\frac{1}{2}$, et le temps de pose serait en définitive augmenté.

Il résulte de ces considérations que, pour réussir les spectres Raman des acides résiniques, il est nécessaire, en l'absence d'écrans parfaitement monochromatiques (transparents pour 4 358 Å et opaques pour le fond vers 4 600 Å), d'opérer sur des solutions diluées, de préférence dans CCl_4, les concentrations optima étant de l'ordre de 20 pour 100. Dans ces conditions, le temps de pose minimum est de 24 h environ, avec un spectrographe ouvert à F/4,5 et dont la dispersion atteint 18 Å/mm dans la région 436 mμ; une solution aqueuse de nitrite de sodium et une solution tétrachlorocarbonique d'iode, placées sur le faisceau incident, isolent suffisamment la raie indigo du mercure, employée comme raie excitatrice.

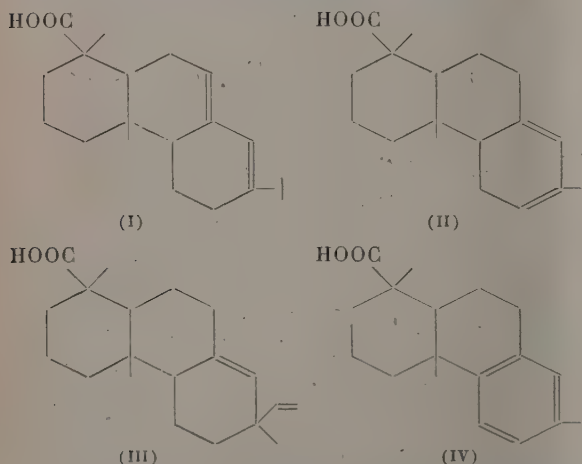
2. Cette technique nous a donné des résultats satisfaisants.

TABLEAU I.

Acides résiniques.

	>C=C<		>C=O Cétone.	>C=O Acide.	>C=O Ester.
Acide abiétique (I)	1 596	1 652	–	1 652	–
Abiétate de méthyle	1 562–1 610	1 651	–	–	1 725
» d'éthyle	1 561–1 611	1 652	–	–	1 724
» de vinyle	1 563–1 614	1 653	–	–	1 745
Alcool abiétylique	1 557–1 612	1 651	–	–	–
Epoxyde en diabiétylglycol	1 592	1 651	–	–	–
Acide sapiétique (II)	1 560	1 619	–	1 669	–
Acide pimarique (III)	1 633	1 660	–	1 660	–
Pimarate de méthyle	1 635	1 660	–	–	1 723
» d'éthyle	1 635	1 660	–	–	1 724
Dihydropimarate d'éthyle	–	1 656	–	–	1 726
Acide déhydroabiétique (IV)	1 560	1 617	–	1 668	–
Déhydroabiétate de méthyle	1 559	1 614	–	–	1 725
Acétyl-6 déhydroabiétate de méthyle	1 558	1 610	1 685	–	1 725

a. Nous avons pu ainsi *caractériser les acides résiniques dont la structure est démontrée chimiquement.* Le spectre Raman de l'*acide abiétique* (I) est nettement différent de ceux des *acides sapiétique* (lévopimarique) (II) et *pimarique* (*d*-pimarique) (III); en particulier, les fréquences dues à l'insatnration sont bien caractéristiques [5] (tableau I).



Le système de doubles liaisons conjuguées de l'*acide abiétique* est caractérisé par les raies 1 596 cm⁻¹ et 1 652 cm⁻¹, la raie 1 596 pouvant être dédoublée dans ses dérivés en 1 562 et 1 610 cm⁻¹. Pour l'*acide sapiétique*, les raies 1 560 et 1 619 cm⁻¹ montrent que les doubles liaisons sont conjuguées dans un même noyau; on les retrouve en effet dans les spectres de l'*acide déhydroabiétique* (IV), dont elles caractérisent le noyau benzénique. Pour l'*acide pimarique* et ses dérivés, les raies 1 633 cm⁻¹ et 1 660 cm⁻¹ correspondent respectivement au groupement vinyle et à la double liaison nucléaire, puisque dans le spectre de l'acide dihydropimarique, la première disparaît, tandis que la seconde se retrouve à 1 656 cm⁻¹.

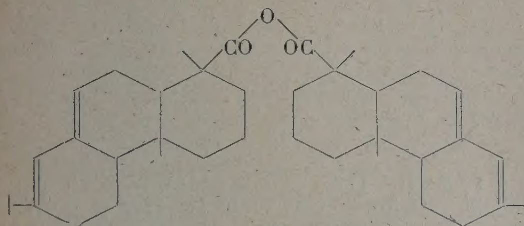
TABLEAU II.

Anhydrides résiniques.

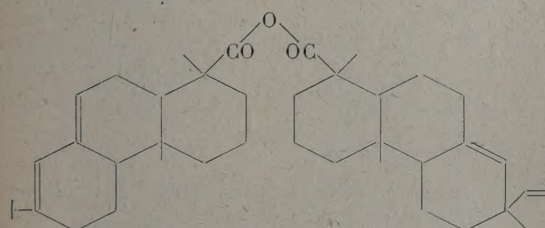
	>C=C<		–C(=O)–O–C(=O)–	
Abiétique (V)	1 595	1 653	1 752	1 805
Pimarique	1 634	1 661	1 748	1 803
Dihydropimarique	–	1 665	1 751	1 806
Déhydroabiétique	1 607	–	1 749	1 804
Abiétique-pimarique (VI)	1 630	1 594–1 653	1 749	1 802

b. La même technique nous a permis de *lever l'incertitude dans les cas où la structure n'a pu être précisée chimiquement.* Un exemple intéressant est la question des *anhydrides résiniques* qui, pendant des années, a fait l'objet de nombreuses controverses. Les spectres

Raman de quelques-uns de ces dérivés présentent, en plus des raies du radical de l'acide correspondant, deux raies caractéristiques de la fonction anhydride (tableau II), ce qui établit sans équivoque l'existence réelle des anhydrides résiniques [6].

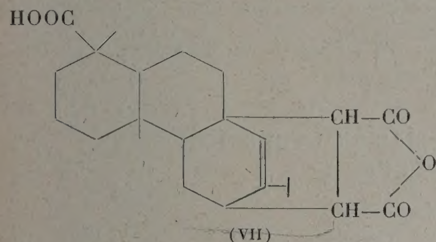


(V)



(VI)

L'acide maléoabiétique (VII), qui résulte de l'addition d'anhydride maléique sur l'acide abiétique à chaud, ou sur l'acide sapiétique à froid, selon Diels et Alder, doit posséder normalement dans sa molécule une double liaison et une fonction anhydride.



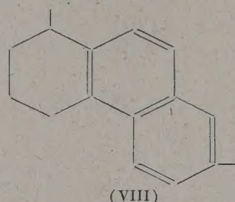
(VII)

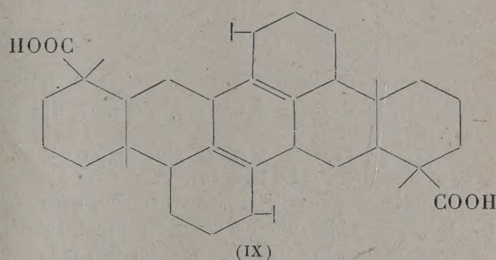
Nous avons démontré la présence du groupement anhydride par dosage acidimétrique [7]. Mais la double liaison n'est pas décelable chimiquement; elle ne donne pas de coloration jaune avec le tétranitrométhane, et ne fixe ni le brome, ni l'hydrogène, ni l'oxygène. Cette double liaison est décelée par l'effet Raman, le spectre de cet acide-anhydride présentant bien une raie éthylénique à 1 641 dm^{-1}, tandis que les raies caractéristiques de la fonction anhydride sont à 1 786 et 1 854 cm^{-1} (tableau III).

Tableau III.

	>C=C<	—C(=O)—	—C(=O)—O—C(=O)—
Acide maléoabiétique (VII).	1 641	1 701	1 786-1 854
Maléoabiétate de sodium..	1 645	–	–
» de méthyle.	1 642	1 723	1 784-1 856

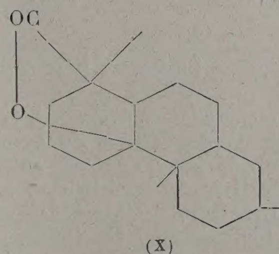
c. Nous avons enfin utilisé systématiquement l'effet Raman dans l'*étude de la structure des corps nouveaux* obtenus au cours de nos recherches. Nous avons ainsi identifié un tétrahydrorétène, dans le fractionnement serré d'une huile de résine, qui est un mélange complexe de polyalcoyl-hydrophénanthrènes de constitution inconnue. Le spectre Raman de ce tétrahydrorétène révèle nettement une structure naphtalénique, ce qui est confirmé par l'absorption ultraviolette [8]. L'hydrocarbure étudié est très vraisemblablement le *tétrahydro*-1.2.3.4 *rétène* (VIII); cette structure sera précisée par les synthèses en cours.


(VIII)

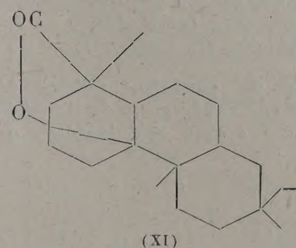


(IX)

La polymérisation sulfurique de l'acide abiétique conduit à un acide *diabétique* bien cristallisé [9]. Cet acide est encore insaturé, mais ses doubles liaisons ne sont pas décelables chimiquement. Le spectre Raman de son ester méthylique indique, par contre, la présence d'une raie éthylénique à 1 660 cm^{-1}. Ce résultat, joint à l'absorption ultraviolette, nous conduit à attribuer à l'acide diabétique la formule (IX).



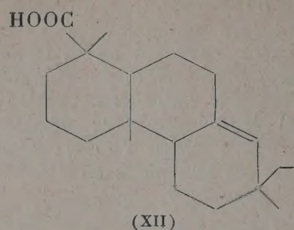
(X)



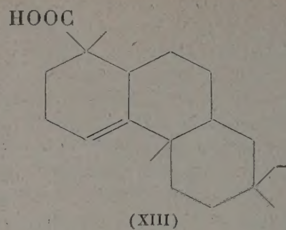
(XI)

Les acides dihydroabiétique et dihydropimarique se lactonisent facilement sous l'action de l'acide

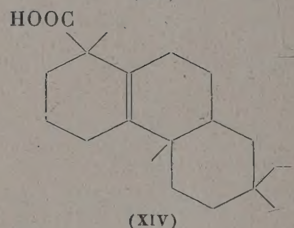
sulfurique concentré. Les *olides* obtenus (X) et (XI) sont saturés, leurs spectres Raman ne présentant aucune raie dans la région des fréquences éthyléniques; le groupement olide est caractérisé par une raie à 1 776 cm⁻¹ [10], ce qui confirme la structure γ-olidique attribuée par D. H. R. Barton [11] à l'olide (X) correspondant à l'acide dihydroabiétique.



(XII)



(XIII)



(XIV)

L'olide (XI) de l'acide dihydropimarique (XII) donne, avec l'iodure de méthylmagnésium, deux nouveaux acides isomères, les *acides dihydro-pseudo-pimariques* (XIII) et (XIV), dont les doubles liaisons sont caractérisées respectivement par les raies Raman 1 658 et 1 640 cm⁻¹ [12].

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Lochet R. et Clastre J. — *Rev. d'Optique*, 1950, **29**, 273.

[2] Cabannes J., Lennuier R. et Mlle Harrand M. — *C. R. Acad. Sc.*, 1946, **223**, 301.

[3] Lombard R. — Produits Résineux, Dunod, Paris, 1946.

[4] Lochet R. — *Thèse Doct. Sc. phys.*, Bordeaux, 1951.

[5] Le-Van-Thoi. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 615.

[6] Le-Van-Thoi. — *Bull. Soc. Chim.*, 1951, **18**, 483.

[7] Brus G., Legendre P., Le-Van-Thoi, Niolle Mlle G., François Mlle H. et Grancher C. — *Peint. Pig. Vern.*, 1952, **28**, 783.

[8] Le-Van-Thoi et Ezponda J.-M. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 1035.

[9] Brus G., Le-Van-Thoi et François Mlle H. — *Peint. Pig. Vern.*, 1953, **29**, 36.

[10] Le-Van-Thoi. — *Peint. Pig. Vern.*, 1953, **29**, 125.

[11] Barton D. H. R. — *Chem. Ind.*, 1948, p. 638.

[12] Le-Van-Thoi et Ourgaud Mlle J. — *Bull. Soc. Chim.*, 1953, **20**, 470.

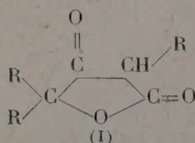
LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 15, OCTOBRE 1954, PAGE 702.

ÉTUDE SUR LA TAUTOMÉRIE ET SUR LA LIAISON HYDROGÈNE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

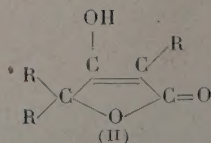
Par L. A. DUNCANSON,
Butterwick Research Laboratories, I.C.I., Welwyn (Grande-Bretagne).

Au cours de recherches consacrées à la corrélation entre les fréquences de valence du carbonyle et la structure moléculaire dans le cas des antibiotiques et d'autres produits tirés des moisissures, on rencontre de nombreux problèmes d'intérêt général relatifs aux structures moléculaires. On indique ici brièvement deux de ces problèmes, qui montrent comment on peut utiliser, dans cette étude, les fréquences de vibration de valence du carbonyle et de l'oxhydrile.

Tautomérie de certains acides tétroniques. — Le premier cas concerne la tautomérie des acides tétroniques, nom donné aux lactones des β-céto-γ-hydroxyacides :



(I)



(II)

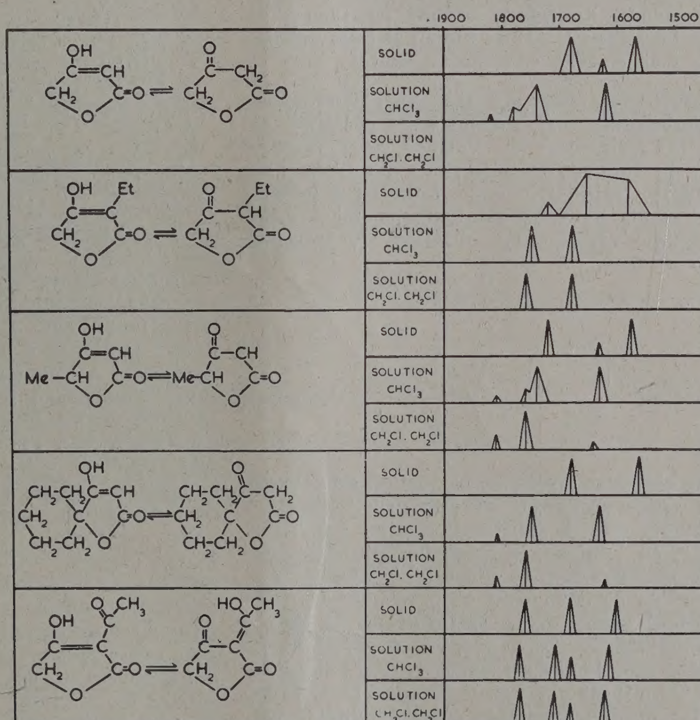
Ce type de composés existe dans la nature : l'acide ascorbique en est un exemple bien connu. Les spectres infrarouges de l'acide ascorbique et de l'acide hydroxytétronique à l'état solide ont été publiés par Trotter, Thomson et Wokes (*Biochem. J.*, 1948, **42**, 601) et Edsall et Sagall ont mesuré les spectres Raman des acides tétronique, nitrotétronique et ascorbique, ainsi que ceux de leurs sels de sodium. Des spectres d'absorption dans l'ultraviolet ont aussi été publiés, pour des composés de ce type par Herbert et Hirst (*Biochem. J.*, 1935, **29**, 1881) et par Jones et Whiting (*J.*, 1949, 1419). Des mesures de moments dipolaires sur des solutions d'acides tétroniques dans le dioxane ont également été effectuées (Kumler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 3292). Toutes ces données montrent qu'à l'état solide et en solution dans l'eau ou dans le dioxane, ces composés se trouvent sous forme énolique (II). Les conclusions du présent travail relatives à leur structure résultent surtout de l'étude de leur spectre dans la région voisine de 6 μ. Les bandes

d'absorption de cette région sont représentées par le diagramme (*fig.* 1) et conduisent à penser que ces composés existent sous forme énolique à l'état solide, mais que certaines solutions peuvent contenir des quantités considérables des formes cétoniques.

Les spectres des acides tétroniques alkyl-substitués étudiés à l'état solide sont caractérisés par des fréquences de vibration de valence relativement basses pour l'oxhydrile comme pour le carbonyle. L'acide tétronique lui-même, par exemple présente, pour l'oxhydrile deux bandes de valence (qui ne figurent pas sur le diagramme) à 2 620 et 2 530 cm^{-1} et une bande de valence pour le carbonyle à 1690 cm^{-1}. Une bande à 1565 cm^{-1} est, en outre, attribuée à une fréquence du noyau impliquant une vibration de valence C=C.

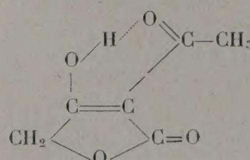
La fréquence de valence du carbonyle d'une lactone conjuguée à noyau pentagonal de ce type serait prévue vers 1740 cm^{-1}.

La valeur relativement basse des fréquences observées s'explique de la façon suivante : les molécules énoliques (II) sont reliées, à l'état solide, par de fortes liaisons hydrogène intermoléculaires entre le groupe oxhydrile d'une molécule et le groupe carbonyle d'une autre. Le fait que les solutions diluées des acides alkyltétroniques dans le chloroforme présentent de fortes bandes, caractéristiques des lactones non saturées à noyau pentagonal, vers 1740 cm^{-1}, confirme cette façon de voir; les bandes de valence C=C se déplacent aussi, dans les mêmes conditions, vers des fréquences plus élevées. On peut voir cependant sur la figure que certains de ces acides en solution dans le chloroforme présentent de faibles bandes d'absorption vers 1800 cm^{-1}, fréquence caractéristique des lactones saturées à noyau pentagonal. Ceci suggère l'existence d'un équilibre entre les formes énolique et cétonique et l'on a constaté qu'en remplaçant le solvant par du dichlorure d'éthylène l'équilibre était, dans certains cas, assez modifié pour que les formes cétoniques (I) prédominent. Dans le cas d'acides tétroniques γ-substitués, la bande attribuée à la vibration de valence C=C disparaît alors complètement, laissant seulement deux fortes bandes dans la région de la vibration de valence de la double liaison, situées l'une vers 1800 cm^{-1}, caractéristique des lactones saturées à noyau pentagonal, et l'autre vers 1760 cm^{-1}, caractéristique des cétones saturées à noyau pentagonal.



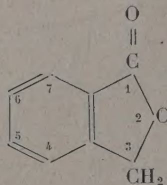
Spectres infrarouges de certains acides tétroniques (montrant l'existence de certains d'entre eux sous forme cétonique).

L'acide α-éthyltétronique ne montrait à la température ordinaire aucun indice de la présence d'une forme cétonique, même en solution dans le bichlorure d'éthylène. Cela fait penser que l'hyperconjugaison du groupe méthylène avec la double liaison stabilise la forme énolique. En présence d'un substituant acylique en α, comme dans l'acide α-acétyletétronique



la forme énolique peut être stabilisée et protégée contre les influences du solvant par la formation de liaisons hydrogène intramoléculaires. La fréquence correspondant au carbonyle de la lactone de l'acide α-acétyletétronique solide a la valeur prévue pour un groupe lactone non saturée en αβ de cette espèce (1758 cm^{-1}), et le fait que cette valeur diffère peu de celle correspondant à la solution étendue montre que le groupe n'est pas engagé dans une liaison hydrogène intermoléculaire. Cependant, la bande attribuée au second groupe carbonyle de la molécule se divise en solution en deux composantes. Cela conduit à admettre, entre les deux sortes de liaison intramoléculaires possibles des énols, l'équilibre indiqué sur la figure. La bande voisine de 1700 cm^{-1} serait due à la liaison C=O du noyau et celle voisine de 1675 cm^{-1} au C=O de la chaîne latérale.

Effets stériques sur les liaisons hydrogène intermoléculaires. — Le second sujet présenté est une étude des fréquences de valence de molécules contenant deux noyaux associés : elle montre à quel point les effets stériques peuvent influer sur la stabilité des liaisons hydrogène intramoléculaires. Les composés étudiés étaient les phtalides (γ lactones conjuguées)



et le tableau ci-contre donne les fréquences de valence de leurs groupes carbonyle et oxhydrile.

On peut voir que la substitution d'un oxhydrile en 7 abaisse, en solution, la fréquence du carbonyle de 20 à 30 cm^{-1} environ, ce qui est bien inférieur à l'abaissement de 50 à 60 cm^{-1} observé pour les systèmes à *o*-hydroxybenzoyle (Rasmussen et Brattain, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 1073; Martin, *Nature*, 1950, **166**, 474). La fréquence de l'oxhydrile des composés où il est placé en 7 est aussi plus élevée que pour les méthylsalycilates correspondants, soit 3 200 cm^{-1}, et l'on constate que, quand le carbonyle de l'*o*-hydroxybenzoyle fait partie d'un noyau pentagonal, la liaison hydrogène intramoléculaire est moins stable que quand il n'y a pas de tension dans le noyau du système.

Fréquences de valence C=O ($\pm$ 3 cm^{-1}).

Phtalide.	Solide.	Solution dans CCl₄.	Dioxane.	CHCl₃.
Non substitué	1752	1778	1770	1761
7-HO-	1726	1749	1754	1738
7-HO-4 : 6-diméthyle	1737	1747	1750	1734
4-HO-	1723	Insoluble	1772	1760
3-HO-	1732	Insoluble	1770	1764
7-MeO-	1748	1782	1772	1754
7-MeO-4 ; 6-diméthyle.	1749	1771	1768	1756
4-MeO-	1765	1783	1774	1764

Fréquences de valence OH (*).

Phtalide.	Solide.	Solution dans CCl₄.
7-HO-	3 490, 3 402	3 420
7-HO-4:6-diméthyl.	3 405	3 420
4-HO-	3 190 (large)	Insoluble

(*) Mesurées avec un prisme de fluorure de lithium ($\pm$ 3 cm^{-1}).

On s'explique aisément la différence entre les comportements des 7-hydroxyphtalides et des *o*-hydroxybenzoates. Dans les composés qui possèdent un noyau pentagonal, le groupe carbonyle est écarté par flexion du substituant en ortho, et la liaison hydrogène intramoléculaire est anormalement longue. Les modèles moléculaires montrent que la distance OH—O approche alors de 3 Å. Cela conduit à une liaison faible, et à une fréquence OH anormalement haute. On a recherché la connexion entre l'effet stérique d'un noyau pentagonal dans les composés de ce type et les réactivités chimiques des phtalides substitués en 7 (Tirouflet, *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 1796) et cette étude suggère également qu'en éloignant le groupe carbonyle du substituant en 7, on influe sur les propriétés chimiques.

En conclusion, il faut insister sur la nécessité, quand on veut utiliser ces corrélations pour l'étude des structures moléculaires, de comparer des solutions faites dans un même solvant. Les déplacements des fréquences du carbonyle quand on passe d'un solvant à un autre sont en effet du même ordre que ceux dus à l'allongement de la liaison hydrogène. En particulier, les mesures faites sur les solides peuvent conduire à des erreurs d'interprétation.

L'auteur remercie Mme J. Zealley et M. J. F. Grove pour l'aide qu'ils lui ont apportée au cours de ce travail.

Manuscrit reçu le 26 juillet 1954.

ERRATUM

A la fin de la Communication de MM. S. Nikitine et S. G. El Komoss, *J. Physique Rad.*, juin 1954, **15**, n° 6, p. 538, 2e colonne, remplacer le texte de la Note par le suivant :

Note ajoutée à la correction. — Le spectre ultraviolet des colorants (I) et (II) a été mesuré récemment (*). L'intensité des bandes dans le proche ultraviolet est beaucoup plus petite que ne le prévoit la théorie. A cet égard les spectres ultraviolets des colorants (I) et (II) se trouvent être en meilleur accord avec l'approximation du modèle linéaire qu'avec l'approximation du modèle ramifié. Par contre, l'accord entre le spectre visible et ultraviolet du colorant (VI) avec les prévisions du modèle ramifié est excellent, surtout en ce qui concerne l'intensité des bandes. Rappelons que notre théorie ne permet pas de distinguer entre les colorants (I) et (VI). La comparaison du comportement différent de ces deux groupes de colorants fera l'objet d'une publication en préparation.

(*) Nous adressons nos vifs remerciements à M. L. Brooker des Laboratoires Kodak qui a bien voulu préparer pour nous ces colorants rares et difficiles à obtenir.